PROSES PENGOLAHAN MIGAS DAN PETROKIMIA

KATA PENGANTAR

Kurikulum 2013 adalah kurikulum berbasis kompetensi. Didalamnya dirumuskan secara terpadu kompetensi sikap, pengetahuan dan keterampilan yang harus dikuasai peserta didikserta rumusan proses pembelajaran dan penilaian yang diperlukan oleh peserta didik untuk mencapai kompetensi yang diinginkan.

Faktor pendukung terhadap keberhasilan Implementasi Kurikulum 2013 adalah ketersediaan Buku Siswa dan Buku Guru, sebagaibahan ajar dan sumber belajar yang ditulis dengan mengacu pada Kurikulum 2013. Buku Siswa ini dirancang dengan menggunakan proses pembelajaran yang sesuai untuk mencapai kompetensi yang telah dirumuskan dan diukur dengan proses penilaian yang sesuai.

Sejalan dengan itu, kompetensi keterampilan yang diharapkan dari seorang lulusan SMK adalah kemampuan pikir dan tindak yang efektif dan kreatif dalam ranah abstrak dan konkret. Kompetensi itu dirancang untuk dicapai melalui proses pembelajaran berbasis penemuan (*discovery learning*) melalui kegiatan-kegiatan berbentuk tugas (*project based learning*), dan penyelesaian masalah (*problem solving based learning*) yang mencakup proses mengamati, menanya, mengumpulkan informasi, mengasosiasi, dan mengomunikasikan. Khusus untuk SMK ditambah dengan kemampuan mencipta.

Sebagaimana lazimnya buku teks pembelajaran yang mengacu pada kurikulum berbasis kompetensi, buku ini memuat rencana pembelajaran berbasis aktivitas. Buku ini memuat urutan pembelajaran yang dinyatakan dalam kegiatan-kegiatan yang harus dilakukan peserta didik. Buku ini mengarahkan hal-hal yang harus dilakukan peserta didik bersama guru dan teman sekelasnya untuk mencapai kompetensi tertentu; bukan buku yang materinya hanya dibaca, diisi, atau dihafal.

Buku ini merupakan penjabaran hal-hal yang harus dilakukan peserta didik untuk mencapai kompetensi yang diharapkan. Sesuai dengan pendekatan kurikulum 2013, peserta didik diajak berani untuk mencari sumber belajar lain yang tersedia dan terbentang luas di sekitarnya. Buku ini merupakan edisi ke-1. Oleh sebab itu buku ini perlu terus menerus dilakukan perbaikan dan penyempurnaan.

Kritik, saran, dan masukan untuk perbaikan dan penyempurnaan pada edisi berikutnya sangat kami harapkan; sekaligus, akan terus memperkaya kualitas penyajianbuku ajar ini. Atas kontribusi itu, kami ucapkan terima kasih. Tak lupa kami mengucapkan terima kasih kepada kontributor naskah, editor isi, dan editor bahasa atas kerjasamanya. Mudah-mudahan, kita dapat memberikan yang terbaik bagi kemajuan dunia pendidikan menengah kejuruan dalam rangka mempersiapkan generasi seratus tahun Indonesia Merdeka (2045).

Jakarta, Januari 2014

Direktur Pembinaan SMK

Drs. M. Mustaghfirin Amin, MBA

DAFTAR ISI

BAB. I
MINYAK BUMI DAN GAS BUMI

A. UMUM.

Minyak Bumi atau Crude oil dan Gas Bumi adalah senyawa Hydrocarbon dari C_1 sampai dengan C tak terhingga yang dapat diolah untuk Bahan Bakar Minyak, Bahan Petrokimia atau bahan-bahan lainnya, yang sebelumnya diolah terlebih dahulu di Unit Pengolahan Minyak dan Gas Bumi. Pengolahan ini dimaksudkan agar Minyak Bumi dan Gas Bumi menjadi BBM maupun Non BBM agar memenuhi persyaratan yang telah ditentukan baik sebagai Bahan Bakar, Bahan Petrokimia maupun bahan-bahan lainnya.

B. MINYAK BUMI.

Minyak bumi yang biasanya disebut Crude Oil adalah merupakan campuran yang komplek dari senyawa Hydro Carbon, karena senyawa ini dominan oleh unsur Carbon (C) dan Hydrogen (H) dan sebagian kecil unsur lain seperti : Oksigen (O), Nitrogen (N), Sulfur (S) dan beberapa metal antara lain : Fe, Na, Va yang susunannya sebagai senyawa ikutan / impurities.

Minyak mentah sebagian besar terdiri dari Hydro Carbon yang dapat dibedakan sebagai berikut : Parafinik, Naphthenik, Olefin dan Aromatik.

Sedangkan jenis-jenis minyak mentah dapat dibedakan :

- Minyak mentah Parafinik.
- Minyak mentah Naphthenik (Asphaltik).
- Minyak mentah campuran.

Susunan rantai carbon dan rumus bangun senyawa hydro carbon akan menentukan sifat fisika maupun sifat kimia dari minyak bumi dan gas bumi serta akan mempengaruhi produk secara kualitatif maupun kuantitatif.

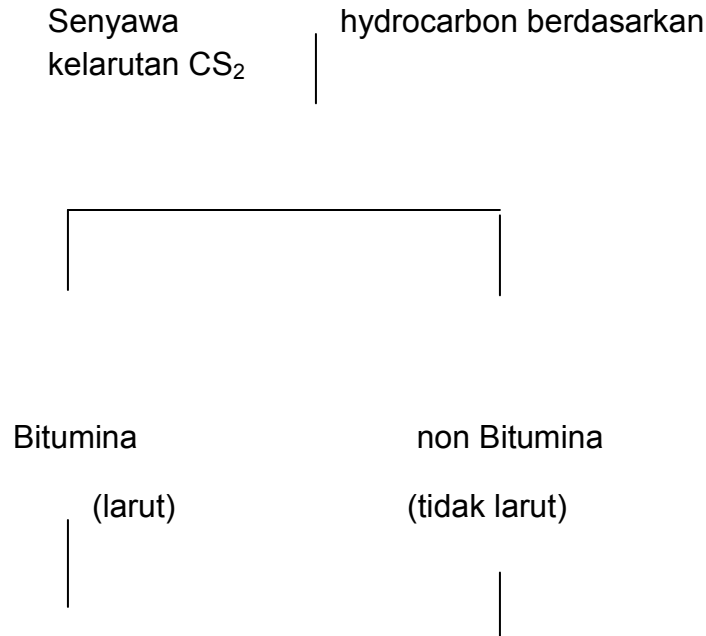
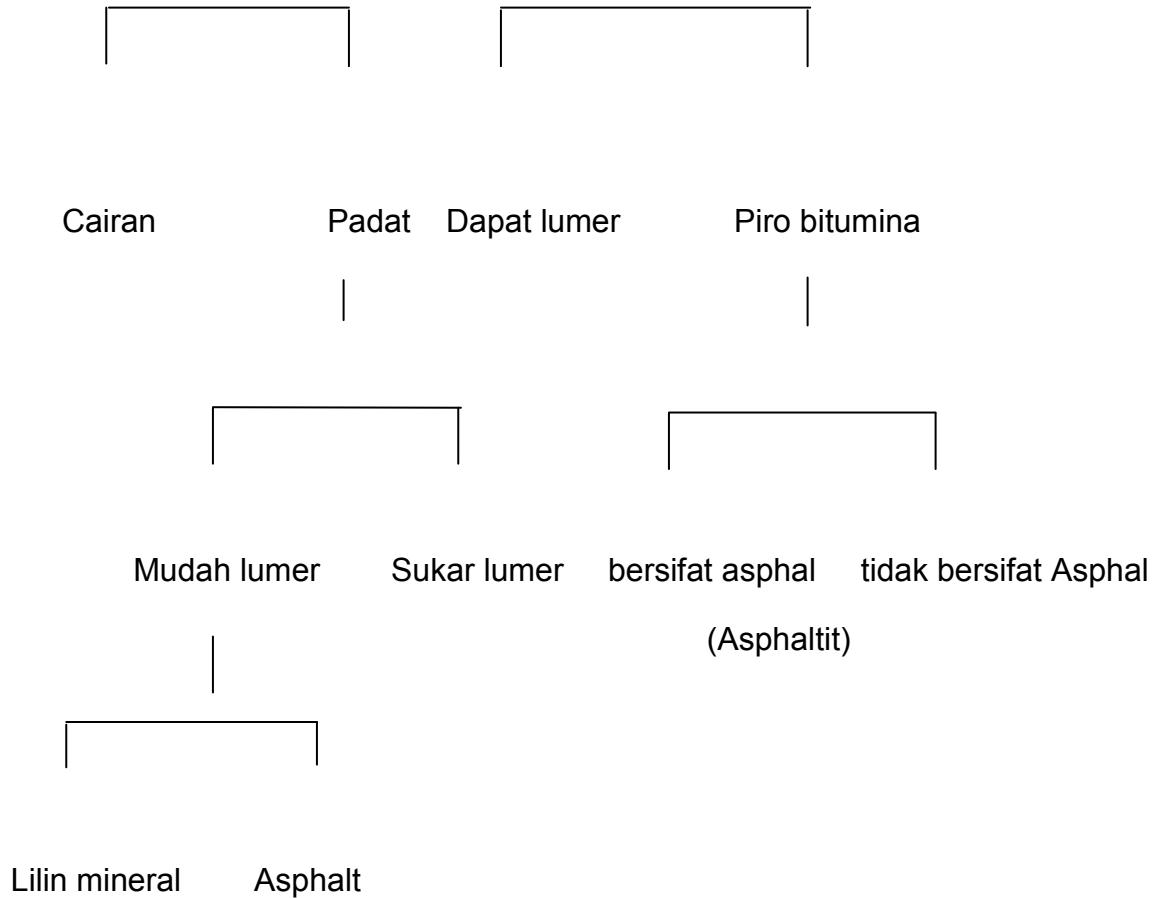
Dengan makin berkembangnya teknologi pembakaran serta industri- industri lain dan perkembangan dilakukan atas dasar penelitian-penelitian di industri migas dari hulu sampai dengan hilir. Dengan perkembangan-perkembangan mesin automotif dan mesin industri lain yang makin cepat yang memerlukan tuntutan kualitas maupun kuantitas dari bahan bakar maupun pelumas yang dipergunakan, sehinggga untuk memenuhi kebutuhan tersebut dalam proses pengolahannya juga akan berkembang.

Dengan makin besarnya kebutuhan tersebut sehingga dikembangkan bermacam-macam proses pengolahan untuk meningkatkan bahan bakar dari nilai rendah menjadi produk yang bernilai lebih tinggi.

Menurut Abraham, minyak bumi disebut Bitumina atau Petroleum adalah merupakan suatu senyawa Hydro Carbon yang larut dalam Carbon di Sulfida (CS_2), sedangkan senyawa hydrocarbon yang tidak larut dalam Carbon di Sulfida ((CS_2) disebut non bitumina misalnya batubara.

Senyawa hydrocarbon berdasarkan kelarutan CS_2

Bitumina (larut)

non Bitumina (tidak larut)

Gambar : 1 – 1

Senyawa Hydrokarbon berdasarkan kelarutan

1. Teori Terjadinya Minyak Bumi.

Ada dua teori yang mengutarakan terjadinya minyak bumi yaitu teori an Organik dan teori Organik.

a. Teori an Organik.

Teori ini menjelaskan bahwa minyak mentah berasal dari bahan-bahan mineral atau an organik.

Karena tidak mengandung kebenaran, maka teori ini telah ditinggalkan.

b. Teori Organik.

Teori ini menjelaskan bahwa minyak mentah berasal dari bahan-bahan Organik seperti tumbuh-tumbuhan dan binatang kecil yang disebut plankton.

Karena perubahan suhu, tekanan dan proses kimiawi maka tumbuh-tumbuhan dan plankton tersebut berubah bentuk menjadi bahan minyak. Bahan minyak tersebut pada mulanya berupa titik-titik yang terdapat diantara celah-celah dan saluran-saluran batu-batuan selanjutnya terkumpul dalam daerah yang luas (reservoir).

2. Sifat Kimia Minyak Bumi.

Seperti diketahui bahwa crude oil itu merupakan senyawa hidrocarbon yang berasal dari zat hidup seperti tumbuh-tumbuhan, hewan dan manusia. Zat hidup itu mengalami pemecahan atau decomposisi yang membentuk senyawa hidrocarbon. Zat hidrocarbon tersebut mempunyai sifat-sifat tertentu dan tergantung perbandingan fraksinya. Susunan kimia minyak bumi berdasarkan hasil analisa elementer pada umumnya sebagai berikut :

Tabel : 1 - 1
Komposisi Crude Oil

Jenis Atom	% berat
Carbon	83,9 - 86,8
Hydrogen	11,4 - 14
Sulphur	0,06 - 4
Nitrogen	0,11 - 1,7
Oxigen	0,05

Metal (Fe, Na, Va)	0,03

Walaupun minyak bumi sebagian besar terdiri dari dua unsur yaitu Carbon dan Hydrogen namun kedua unsur ini telah dapat membentuk berbagai macam senyawa molekuler dengan rantai yang terdiri dari atom C dan H tersebut dapat bercabang-cabang ke berbagai arah dan dapat membentuk berbagai macam struktur 3 dimensi dengan kata lain C dan H ini dapat membentuk molekul yang sangat besar dan jumlah karbon dalam setiap molekul dapat berjumlah sampai puluhan bahkan secara teoritis dapat sampai ratusan atau ribuan.

Bila ditinjau dari type struktur hidrocarbon (HC), minyak bumi terdapat 3 (tiga) type :

1. Struktur Alifatif.

   Yaitu ikatan jenuh dan atau bercabang juga ikatan tak jenuh.

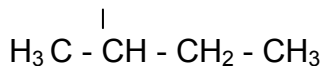
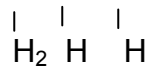
$H_3C - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$

Pentana

$H_3C - CH - CH_2 - CH_3$ (cabang CH_2)

Iso Pentana

H_2 H H

$H_3C - C - C = C - C H_3$

Pentena

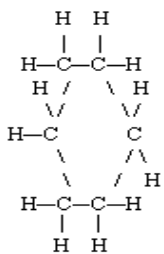
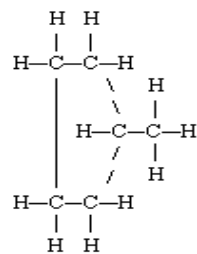
Ikatan jenuh tidak bercabang disebut Parafin normal (n Parafin) ini banyak dijumpai dalam fraksi ringan dari minyak bumi (25 %), sedangkan fraksi bensin dapat mencapai 80 % dan dalam minyak pelumas 0 – 25 %.

Senyawa n Parafin yang telah diperoleh dari fraksi minyak bumi dari C_1 – C_{40}, minyak bumi yang ringan biasanya mengandung C_5 s/d C_{20} sebagai penyusun

utamanya sedang pada minyak bumi yang lebih besar bisa menurun menjadi 0,7 – 1%. Iso Parafin biasanya terdapat pada fraksi ringan dari C_4 s/d C_{20}, setelah C_{20} keatas konsentrasi iso parafin sangat berkurang sedang diatas C_{25} jarang sekali ditemukan iso parafin yang paling banyak adalah cabang satu yaitu dua methyl atau tiga methyl.

Example of simplest HC molecule (CH_4):	Examples of straight chain paraffin molecule (Butane) and branched paraffin molecule (Isobutane) with same chemical formula (C_4H_{10}):
METHANE (CH_4)	BUTANE (C_4H_{10}) ISOBUTANE (C_4H_{10})

Gambar : 1 – 2

Contoh Senyawa Parafinis

b. Struktur Siklis.

Ikatan Jenuh maupun ikatan tak jenuh.

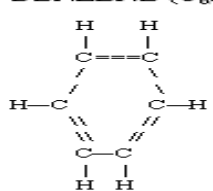
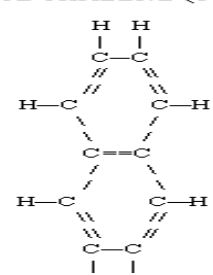
Golongan siklis dibagi menjadi 3 kelompok yaitu :

- Naphthen atau Siklo Parafin.
- Aromat.
- Aromat – Siklo Parafin – Poli Siklis.

1). Senyawa Naphthen yang banyak dijumpai dalam minyak bumi adalah siklo Pentan dan Siklo Heksana.

Example of typical single-ring naphthene:	Examples of naphthene with same chemical formula (C_6H_{12}) but different molecular structure:
CYCLOHEZANE (C_6H_{12})	METHYL CYCLOPENTANE (C_6H_{12})

```
CYCLOHEZANE                         METHYL CYCLOPENTANE

     H   H                               H  H
     |   |                               |  |
  H—C—C—H                             H—C—C—H
   H /   \ H                             |    \   H
    \/     \/                            |     \  |
 H—C        C                            |  H—C—C—H
    \      /\                            |     /  |
     \    /  H                           |    /   H
  H—C—C—H                             H—C—C—H
     |   |                               |  |
     H   H                               H  H
```

Gambar : 1 – 3
Contoh Senyawa Naphthen

Siklis ini dapat dijumpai pada fraksi kerosine dan solar.

Kadar Siklo Parafin didalam minyak bumi diseluruh dunia berfariasi antara 30 sampai 60% sehingga parafin merupakan penyusun utama minyak bumi.

2). Aromat.

Aromat adalah suatu Hydro Carbon siklis berstruktur kas cincin Aromat yang terdiri dari 6 atom karbon berbentuk cicin yang sebagian dari valensinya tidak jenuh, tetapi membentuk struktur molekule dalam hal ini salah satu elektron dari pada suatu atom Karbon memiliki pula oleh atom Karbon lainnya jadi tidak seluruhnya merupakan tangan valensi rangkap.

Example of simple aromatic compound:	Examples of simple double-ring aromatic compound:
BENZENE (C_6H_6)	NAPTHALENE ($C_{10}H_8$)

```
BENZENE                          NAPTHALENE

    H     H                           H  H
    |     |                           |  |
    C===C                             C—C
   /       \                         //    \\
  /         \                       //      \\
H—C          C—H                H—C          C—H
   \\       //                      \       /
    \\     //                        \     /
     C—C                              C==C
     |   |                           /      \
     H   H                          /        \
                                 H—C          C—H
                                     \\      //
                                      \\    //
                                       C—C
                                       |   |
                                       H   H
```

Gambar : 1 – 4

Contoh Senyawa Aromatik

Salah satu penyusun utama minyak bumi adalah Benzene, Toluene, Xylene dan Ethyl Benzene (yang dijumpai didalam fraksi bensin) kadarnya dapat mencapai 1,6 – 1,8 % untuk Toluene dan 1% untuk Benzene dan Xylene. Konsentrasi ini menurun sangat cepat untuk mono aromat C_9 dan C_{10}.

Anggota seri poli aromat yang lebih tinggi dengan lebih 2 atau 3 cabang panjang tidak didapatkan dalam alam.

3). Naphthen – Aromat yang Poli Siklis.

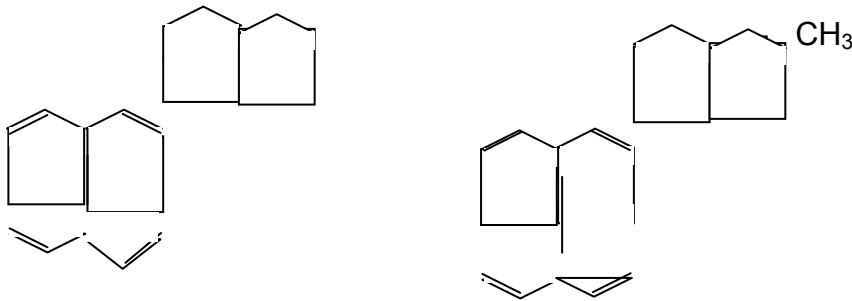
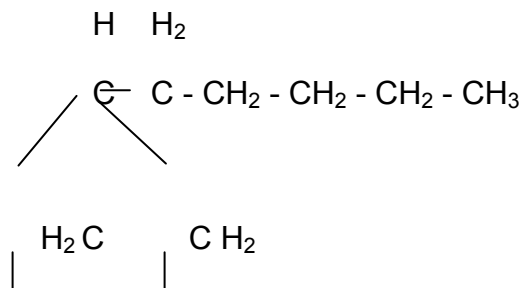
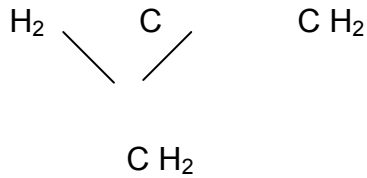
Golongan Naphtheno – Aromat merupakan golongan tersendiri dalam minyak bumi dan didapat pada fraksi titik didih yang lebih tinggi. Golongan ini sebetulnya merupakan molekul besar, yang strukturnya terdiri dari beberapa cincin Aromat yang bergabung dengan cincin Naphthen.

CH_3

c. Struktur Kombinasi

H H_2

C — C - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3

H_2C CH_2

Adapun Crude Oil dikenal ada 3 (tiga) macam :

Parafinis

Yakni senyawa hydrocarbon dengan ikatan lurus (rantai lurus), ikatan terbuka dan jenuh.

Naphthene (Napthanic).

Senyawa tertutup (siklus) dan jenuh.

Aromatic.

Senyawa hidrocarbon yang tertutup dan tak jenuh.

Untuk senyawa Hydrokarbon jenis Olefin tidak dijumpai dalam minyak mentah (Crude Oil) tetapi dijumpai pada produk minyak bumi.

3. Sifat-Sifat Fisika Minyak Bumi.

Sifat-sifat Fisika minyak bumi merupakan sifat rata-rata dari campuran senyawa hidrokarbon, seperti halnya cairan-cairan lainnya.

Kwuantitas minyak bumi diukur berdasarkan volumenya, ukuran yang dipergunakan di Indonesia adalah meter kubik atau sering juga ton.

Didunia perdagangan yang terutama dikuasai oleh perusahaan Amerika digunakan satuan barrel (disingkat bbl), yaitu kira-kira sama dengan 159 liter. Sering kali harus

dibedakan antara volume minyak bumi dibawah tanah yang dikatakan reservoir barrel dan stock tank barrel karena faktor penciutan dimana kira-kira 5/8 stock tank barrel adalah sama dengan satu barel reservoir. Penciutan ini disebabkan karena minyak mentah selalu mengandung gas sebagai larutan. Perlu dijelaskan disini bahwa ton untuk minyak bumi bukanlah satuan berat, tetapi sebetulnya adalah 1 meter kubik ataupun juga disebut 1 kilo liter (kl).

a. **Berat Jenis (Specific Gravity).**

Kualitas minyak bumi yang penting dan mempunyai nilai dalam perdagangan adalah berat jenis atau Specific Gravity. Di Indonesia biasanya berat jenis dinyatakan dalam fraksi, misalnya 0,8 ; 0,9 dan sebagainya. Dalam dunia perdagangan terutama yang dikuasai perusahaan Amerika, berat jenis ini dinyatakan dalam ^{o}API Gravity.

$$^{o}API = \frac{141{,}5}{SG_{60^o F}^{60^o F}} - 131{,}5$$

^{o}API gravity minyak bumi sering menunjukkan kualitas minyak bumi tersebut, makin kecil berat jenisnya atau makin tinggi derajat API nya, minyak bumi itu makin berharga, karena lebih banyak mengandung fraksi ringan.

Sebaliknya makin rendah derajat API nya atau makin besar berat jenisnya, mutu minyak bumi itu kurang baik karena lebih banyak mengandung lilin atau residu asphalt. Namun dewasa ini, dari minyak bumi yang beratpun dapat dibuat fraksi bensin lebih banyak dengan sistim Cracking dalam pengolahan.

Walaupun demikian tentu proses ini memerlukan yang lebih banyak lagi. Perbandingan antara skala yang menggunakan berat jenis dengan derajat API, terlihat pada tabel sebagai contoh, berat jenis air sama dengan satu sesuai dengan 10 derajat API. Berat jenis 0,8750 sama dengan 30,2 derajat API sedangkan berat jenis 0,8235 adalah 40,3 derajat API. Berat jenis 0,778 itu sama dengan 50,4 derajat API.

Perlu dicatat disini bahwa yang dimaksud dengan berat jenis adalah berat jenis keseluruhan minyak mentah tersebut, jadi semua fraksi. Selain itu berat jenis minyak bumi tentu juga tergantung pada temperatur, lebih tinggi temperatur makin rendah berat jenisnya.

Tabel : 1 - 2
Contoh Specifikasi Crude Oil.

Origin	Crude	Loading Port	^{o}API	Sulfur % wt	Pour Point ^{o}C
Indonesia	Minas	Dumai	34,5	0,08	+ 32,5
	Attaka	Santan	43	0,06	- 75
Saudi Arabia	Arabian Light	Ras Tanura	34	1,72	< - 15
	Arabian Heavy	Ras Tanura	27	2,70	< - 20
Iran	Iranian Light	Kharg Island	34	1,45	- 27,5
Iraq	Basrah Light	Khor Al Amaya	35	2,17	- 32,5
Brunei	Seria	Seria	36	0,07	+ 10
Malaysia	Labuan	Labuan	33	0,06	+ 12
Mexico	Isthmus	Salina Cruz	34	1,54	_ 35
Venezuela	Merey 18	Puertola Cruz	18	2,3	- 15

b. Viscositas (Viscosity).

Kualitas lain dari pada minyak bumi adalah viskositasnya. Viskositas adalah daya hambatan yang dilakukan oleh cairan jika suatu benda berputar dalam

cairan tersebut, satuan viskositas ialah sentipoise. Kadang-kadang viskositas dinyatakan dalam waktu yang diperlukan oleh suatu berat minyak bumi untuk mengalir didalam suatu pipa kapiler, sehingga viskositasnya dikenal dalam viskositas kinematik.

$$Viskositas\ Kinematik = \frac{Viskositas\ Dinamik}{Berat\ Jenis}$$

Pada umumnya makin tingi derajat API atau makin ringan minyak bumi tersebut, makin kecil viskositasnya dan berlaku sebaliknya.

c. Titik Nyala (Flash Point).

Titik nyala adalah suatu titik dimana pada temperatur terendah minyak bumi cukup uap untuk menyambar suatu percikan api sehingga terjadi pembakaran sesaat.

Makin tinggi gravity API nya titik didihnya makin rendah, maka jelaslah flash point juga makin rendah dan mudah dapat terbakar karena percikan api. Flash point mempunyai arti sangat penting, makin rendah tentu makin mudah terbakar, sebaliknya makin tinggi flash point mengurangi kemungkinan terbakarnya minyak bumi.

Warna.

Minyak bumi juga memperlihatkan berbagai macam warna yang sangat berbeda. Minyak bumi tidak selalu berwarna hitam, adakalanya malah tidak berwarna sama sekali. Pada umumnya warna itu berhubungan dengan berat jenisnya. Kalau berat jenisnya tinggi, warna jadi hijau kehitam-hitaman, sedangkan kalau berat jenis rendah warna coklat kehitam-hitaman. Warna ini disebabkan karena berbagai pengotoran, misalnya oksidasi senyawa hidrokarbon, karena senyawa hidrokarbon sendiri tidak memperlihatkan warna tertentu.

Fluoresensi.

Minyak bumi mempunyai suatu sifat Fluoresensi, yaitu jika terkena sinar ultra violet akan memperlihatkan warna yang lain dari warna biasa. Warna fluoresensi minyak bumi ialah kuning sampai kuning keemas-emasan dan kelihatan sangat hidup.

Sifat fluoresensi minyak bumi ini sangat penting karena sedikit saja minyak bumi terdapat pada kepingan batuan atau lumpur pemboran memperlihatkan fluoresensi secara kuat, sehingga mudah dideteksi dengan mempergunakan lampu ultra violet.

Pada waktu pemboran seringkali lapisan minyak dibor kemudian tertutup lumpur, sehingga minyak yang terdapat dalam lapisan tersebut tidak dapat menyembur keluar dengan sendirinya. Minyaknya sendiri karena berwarna hitam dan juga bercampur dengan minyak pelumas pemboran, sering kali sukar dibedakan dalam lumpur pemboran. Minyak pelumas lumpur pemboran biasanya tidak menunjukkan fluoresensi sedangkan minyak mentah menunjukkan fluoresensi, maka dalam meneliti serbuk pemboran dipergunakan sinar ultra violet. Jika suatu lapisan minyak ditembus, warna fluoresensi pada lumpur akan kelihatan sebagai tanda-tanda adanya minyak.

Indeks Refraksi.

Minyak bumi memperlihatkan berbagai macam indeks refraksi dari 1,3 sampai 1,4. Perbedaan indeks refraksi tergantung dari derajat API nya atau berat jenisnya. Makin tinggi berat jenisnya atau makin rendah derajat API nya akan tinggi pula indeks refraksinya, sedangkan makin ringan makin rendah indeks refraksinya.

Hal ini terutama diperlihatkan oleh parafin, misalnya dekan mempunyai indeks refraksi 1,41 sedangkan pentan 1,35 jadi makin kecil atau makin sedikit jumlah atomnya makin rendah indeks refraksinya, makin tinggi nomor atomnya, makin kompleks susunan kimianya makin tinggi indeks refraksinya.

Bau.

Minyak bumi ada yang berbau sedap dan ada pula yang tidak, yang biasanya disebabkan karena pengaruh molekul aromat. Minyak bumi biasanya berbau sedap, yang terutama disebabkan karena mengandung senyawa nitrogen ataupun belerang. Adanya H_2S juga memberikan bau yang tidak sedap, golongan parafin dan naphthen biasanya memberikan bau yang sedap.

Nilai Kalori.

Nilai kalori minyak bumi adalah jumlah panas yang ditimbulkan oleh satu gram minyak bumi, yaitu dengan meningkatkan temperatur satu gram air dari 3,5 derajat Celcius sampai 4,5 derajat Celcius dan satuannya adalah kalori.
Ternyata ada juga hubungan antara berat jenis dengan nilai kalori.

Misalnya berat jenis minyak bumi antara 0,75 atau gravity API 70,6 sampai 57,2 memberikan nilai kalori antara 11.700 sampai 11.750 kalori pergram dan berat jenis antara 0,9 sampai 0,95 memberikan nilai kalori 10.000 sampai 10.500 kalori per gram. Pada umumnya minyak bumi mempunyai nilai kalori 10.000 sampai 10.800 dan hal ini boleh kita bandingkan dengan kalori batubara yang berada diantara 5.650 sampai 8.200 kalori per gram.

4. **Unsur-Unsur Lainnya yang Ada di Minyak Bumi**.

Minyak bumi selain terdiri unsur-unsur Karbon dan Hidrogen juga terdapat unsur-unsur lainnya antara lain :

a. Sulphur
b. Nitrogen
c. Oksigen
d. Metal dan air.

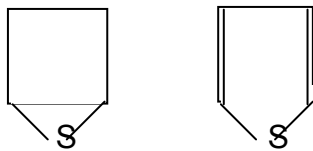
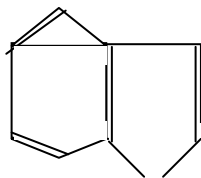
a. Belerang (Sulphur).

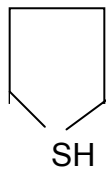
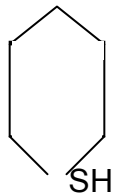
Kadar belerang didalam minyak bumi berkisar antara 0,1 sampai 2 % wt atau kadang-kadang sampai 5% wt. Pada umumnya makin berat minyak bumi kadar belerangnya semakin tinggi dan semakin berat fraksi minyak tersebut kandungan sulphurnya semakin besar pula.

Jenis senyawa belerang dalam minyak bumi dapat dijumpai dalam senyawa :

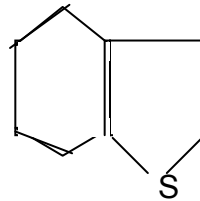
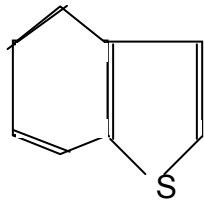
Sulphur bebas dari H_2S dijumpai didalam gas dan juga didalam minyak bumi, sulphur tersebut kemungkinan terbentuk dari produk oksidasi.

- Dalam group Parafin senyawa sulphur dalam bentuk :
  - Merkapthan (RSH)
  - Sulfida (RSR)
  - Disulphida (RSSR)
- Dalam group Naphthen.

  Jenis senyawa sulphur pada turunan Naphthen ialah :
  - Tiofena

  - Benzo Tiofena

S

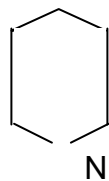
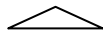
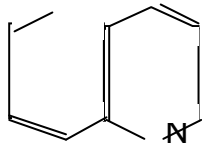
- Siklo pentantiol

- Siklo Heksantiol

- Dalam group Aromat

  Jenis senyawa sulphur pada turunan Aromat ialah :

  - Benzo Tiofena

b. Nitrogen

Senyawa Nitrogen juga didapatkan dalam minyak bumi terutama dalam fraksi residu atau molekul berat.

Kadar Nitrogen bervariasi antara 0,01 sampai 0,3 % wt, senyawa Nitrogen yang terdapat dalam proses distilasi terutama dalam Homolog.

- Piridin dalam jangkauan C_6 – C

- Quinolin dalam jangkauan C_{10} – C_{17}

- Turunan senyawa Nitrogen yang netral : Pirrole, Indol, Carbazol.

Asal Nitrogen ini adalah biogenik, misalnya dari protein dan pigmen, fermentasi (peragian) protein menghasilkan asam dan juga senyawa Nitrogen.

Nitrogen yang terdapat dalam semua ini biasanya dapat dibedakan antara Nitrogen bersifat netral dan basa.

Yang sangat menarik perhatian menurut Richter (1982) ialah bahwa perbandingan Nitrogen dan basa terhadap Nitrogen neutral adalah sama.

c. Oksigen.

Minyak bumi dapat juga mempunyai senyawa oksida sampai 1 atau 2 % senyawa oksigen ini terkondensasi pada fraksi Residue.

Pada fraksi kerosine dan solar senyawa Oksigen dapat dijumpai dalam bentuk Asam Organik (RCOOH) dan Phenol. Minyak bumi dari formasi paling muda biasanya mengandung asam yang paling tinggi, asal asam ini tidak begitu banyak diketahui, ada yang menafsirkan zat ini merupakan hasil oksidasi Hydro Carbon ada juga yang mengatakan bahwa zat tersebut merupakan sebagian dari gugusan yang ada sebelumnya, yaitu sebelum berdegenerasi menjadi minyak bumi.

d. Metal dan Air.

Jika minyak bumi dibakar akan memperoleh abu (ash Residue) yang terdiri dari Oksida metal yang berasal dari :

- Senyawa garam yang larut dalam air (K, Na, Mg, Ca dari Chlore dan Sulfat).
- Senyawa metal Organik.

Total abu yang diperoleh antara 0,1 – 100 mg/liter yang mengandung hampir semua jenis metal.

Metal-metal dalam minyak bumi dapat dibagi menjadi 2 bagian besar yaitu :

- Zn, Ti, Ca, Mg Organo metalic yang larut dalam air.
- V, Ni (sedikit C0, Fe) yang sangat stabil dalam minyak bumi (soluble Nitrogen dalam struktur porphyrin).

5. Klasifikasi Minyak Bumi.

Klasifikasi minyak bumi ini sangat penting bagi kilang karena akan mengolah minyak baru terutama untuk mengetahui nilai dan potensi minyak bumi seperti jenis produk dan sifat-sifat produk. Selain untuk mengetahui nilai dan potensi juga untuk menentukan jenis proses pengolahannya.

Klasifikasi minyak bumi antara lain :

a. Berdasarkan Basisnya.
b. Berdasarkan UOP
c. Berdasarkan Komposisi Hydro Carbon.
d. Berdasarkan SG
e. Berdasarkan Kadar Sulphur.

a. Klasifikasi dengan Dasar Basisnya.

Dasar ini dilihat pada residu yang tertinggal dari distilasi Non Distructive.

1) Minyak bumi basis Parafin (Parafine Base)

Minyak bumi ini penyusun utamanya senyawa parafine wax dan sedikit mengandung asphaltic.

Sebagian besar terdiri dari parafin hidro carbon dan biasanya memberikan hasil yang bagus untuk pembuatan wax dan distilate pelumas.

2) Minyak bumi basis Asphalt (Asphalt Base).

Minyak bumi ini mengandung sejumlah besar asphaltic dan sedikit parafine wax. Hidro carbon ini sebagian besar terdiri dari Naphthene dan sedikit mengandung Parafine hidro carbon.

3) Minyak bumi basis campuran (Intermediate Base /Mix Base).
   Minyak bumi ini disusun oleh parafine wax dan asphalt dalam jumlah besar bersama dengan senyawa aromatic, jadi penyusunnya campuran yang seimbang.

Tabel : 1 - 3
Ciri-ciri Parafine Base dan Asphalt Base Crude

Karakteristik	Parafine Base	Asphalt Base
SG	Rendah	Tinggi
Hasil Gasoline	Tinggi	Rendah
ON Gasoline	Rendah	Tinggi
Bau Gasoline	Sweet or Sour	Aromatic sour
Kadar Sulphur pd fraksi	Rendah	Tinggi
Titik asap Kerosine	Tinggi	Rendah
Angka Cetane Solar	Tinggi	Rendah
Titik tuang Solar	Tinggi	Rendah

Kuantitas pelumas Index Viscositas pelumas	Tinggi Tinggi	Rendah Rendah

b. Klasifikasi Berdasarkan UOP.

Klasifikasi ini adalah hubungan antara trayek titik didih dan ^{o} API yang kemudian dinyatakan senyawa yang dominan dalam crude oil.

$$K_{uop} = \frac{T_b^{1/3}}{s}$$

Dimana :

Tb = molal average Boilling Point

S = Specific Grafity 60^{o}F

c. Klasifikasi Berdasarkan Komposisi HC.

Komposisi hidrocarbon akan menentukan besarnya harga SG. Berdasarkan komposisi hidrocarbon oleh Lane and Garton (1934) dari US Bureau of Mines dibuat klasifikasi minyak bumi secara umum berdasarkan SG 60/60^{o}F, klasifikasi ini dasarnya dari jenis fraksi (250 - 275^{o}C) pada tekanan 1 atm dan fraksi (275 - 300^{o}C) pada tekanan 400 mm Hg.

Tabel : 1 - 4
Klasifikasi Berdasarkan Komposisi HC

N	Klasifikasi	Fraksi I (250 - 275^{o}C)	Fraksi II (275 - 300^{o}F)

o		SG 60/60	° API	SG 60/60	° API
1.	Parafine - Parafine	< 0,825	> 40	< 0,876	> 30
2.	Parafine - Intermediate	< 0,825	> 40	0,876 - 0,934	20 - 30
3.	Intermediate - Parafine	0,835 - 0,860	33 - 40	< 0,876	> 30
4.	Intermediate-Intermediate	0,825 - 0,860	33 - 40	0,876 - 0,934	20 - 30
5.	Intermediate - Naphthen	0,825 - 0,860	33 - 40	> 0,934	20 <
6.	Naphthen - Intermediate	< 0,860	> 33	0,876 - 0,934	20 - 30
7.	Naphthen - Naphthen	< 0,860	> 33	< 0,934	> 20
8.	Parafine - Napthene	< 0,825	> 40	< 0,934	> 20
9.	Naphthene - Parafine	< 0,860	> 33	< 0,876	> 30

d. Klasifikasi Berdasarkan Berat Jenis.

Berat jenis (SG) dan °API gravity dapat dipakai untuk menentukan klasifikasi minyak bumi akan didapat :

1) Ringan.
2) Medium ringan
3) Medium berat
4) Berat
5) Sangat berat

Tabel : 1 - 5
Klasifikasi Berdasarkan Berat Jenis

Jenis	SG	°API Gravity
Ringan	≤ 0,830	≥ 39,0
Medium ringan	0,830 - 0, 850	39 - 35
Medium berat	0,850 - 0,865	35 - 32,1
Berat	0,865 - 0,905	32,1 - 25,8
Sangat berat	≥ 0,905	< 25,8

e. Klasifikasi Berdasarkan Kadar Sulphur.

Kandungan senyawa belerang dalam minyak bumi membawa pengaruh negatip dalam proses pengolahan. Berdasarkan kadar sulphur, minyak bumi diklasifikasikan sebagai berikut :

Tabel : 1 - 6
Klasifikasi Berdasarkan Kadar Sulphur

Jenis	Sulphur (S) % berat
Sweet	0,001 - 0,3
Sulphur rendah	0,3 - 1

Sulphur sedang Sulphur tinggi	1 - 3 > 3

C. GAS BUMI.

Gas bumi atau gas alam atau "*natural gas*" merupakan senyawaan hidrokarbon, karena senyawa ini sebagian besar disusun oleh unsur carbon (C) dan hidrogen (H) dan sebagian kecil lain berupa senyawa non hidrokarbon sebagai impurities seperti sulfur (S), oksigen (O), nitrogen (N) dan beberapa logam.

Gas alam adalah suatu zat yang terdiri dari bermacam-macam senyawa hidrokarbon yang pada kondisi atmosferis berupa gas. Disamping itu juga terdapat senyawa non hidrokarbon sebagai impurities misalnya Nitrogen (N_2), carbon dioksida (CO_2), hidrogen sulfida (H_2S) dan uap air. Sama seperti minyak bumi, komposisi gas alam antara satu dengan lainnya berbeda–beda, hal ini sangat bergantung pada jenis dan besarnya kandungan komponen (kompisisi) didalam gas alam, lokasi sumur gas, umur lapangan gas dan juga kedalaman sumur. Gas-gas hidrokarbon yang biasanya ditemukan di dalam gas alam ketika diproduksi biasanya disebut wet gas terdiri dari methane, ethane, propane, butane, pentane dan dalam tingkat yang lebih kecil yaitu hexane, heptane, octane dan komponen yang lebih berat. Fraksi berat ini dihilangkan kemudian gas kering (dry gas) disalurkan melalui pipa terutama sebagai campuran dari methane dan ethane dimana porsi yang paling besar adalah methane.

1. Klasifikasi Gas Alam

Ada dua klasifikasi umum gas alam yaitu :

a. Non associated gas : yang terjadi secara alamiah berupa fase gas dan tidak berasosiasi dengan sumber minyak bumi.
b. Associated gas : dimana gas bisa berupa gas cap (associated) atau sollution (dissolved) yaitu gas tersebut larut dalam minyak bumi pada sumbernya.

Gas alam yang masih mengandung banyak kontaminan/impurities terutama gas asam disebut sebagai *sour gas* (gas asam), sedangkan gas alam yang mempunyai kandungan kontaminan gas asam rendah disebut sebagai *sweet gas*.

Adapun kontaminan/impurities gas asam tersebut diantaranya adalah :

a. Hidrogen Sulfida (H_2S)

Adalah suatu gas tak berwarna, lebih berat dari udara, sangat beracun, korosif dan berbau. Penanganan yang serius harus dilakukan pada daerah yang terdapat H_2S.

b. Carbon Dioksida (CO_2)

Adalah suatu gas inert yang tidak berwarna dan tidak berbau. Gas ini akan menurunkan nilai pembakaran (heating value) dari gas alam bila dikombinasi dengan adanya air akan membentuk senyawa korosif. CO_2 tidak beracun dan mudah larut dalam air.

c. Merkaptan sulfur dan senyawa sulfur yang lain

Adanya senyawa merkaptan dan senyawa sulfur yang lain akan menyebabkan korosi, bau dan pencemaran lingkungan bila gas tersebut dibakar.

Tabel : 1 - 7
Contoh Komposisi Gas Bumi di Indonesia

Komponen	Lokasi Sumur Gas		
	Belida Field Laut Natuna Barat (% mol)	Cepu Fielld (% mo)	Arun Field Daerah Aceh (% mol)
Methane, CH_4	97,89	68,95	85,59
Ethane, C_2H_6	0,65	5,25	4,69
Propane, C_3H_8	0,14	8,27	3,11
Iso Butane ($I\text{-}C_4H_{10}$)	0,08	2,64	0,59

Normal Butane (n-C_4H_{10})	0,015	3,75	0,64
Iso Pentane (I-C_5H_{12})	0,016	1,54	0,21
Normal Pentane (n-C_5H_{12})	0,0029	1,19	0,11
Hexane Plus (C_6H_{14}) Plus	0,012	2,18	0,20
Nitrogen (N_2)	0,57	Trace	0,04
Carbon dioksida (CO_2)	0,58	6,23	4,88
Hidrogen sulfide (H_2S)	0,00	0,00	0,00

2. Sifat Gas Alam

Dalam proses pengolahan gas, sifat-sifat fisis gas merupakan parameter yang penting untuk memprediksi perilaku gas dalam tiap kondisi operasi. Dimana nantinya dapat dibuat cara penanganannya yang sesuai dan aman. Beberapa sifat-sifat fisik gas yang penting yaitu :

a. Kompresibilitas
b. Berat molekul
c. Density
d. Specific gravity
e. Bubble point
f. Dew point
g. Tekanan uap
h. Temperatur kritis
i. Tekanan kritis
j. Specific heat (panas jenis) gas
k. Kalor laten
l. Viskositas
m. Panas peleburan

n. Nilai kalori

a. Kompresibilitas

Boyle, Charles, Gay Lussac dan lainnya melakukan percobaannya dengan gas murni atau ”ideal”. Hubungan antara suhu, tekanan, dan volume berlaku untuk gas ini. Namun, gas alam merupakan campuran gas yang memperlihatkan deviasi dari hukum gas ideal.

Adanya deviasi ini mengharuskan persamaan gas ideal dimodifikasi yaitu dengan memasukkan faktor kompresibilitas, Z. Faktor Z ini didefinisikan sebagai rasio volume aktual yang ditempati oleh gas pada suhu dan tekanan tertentu terhadap volumenya bila gas itu bersifat ideal. Sehingga persamaan gas ideal menjadi : PV = ZnRT

Faktor Z ini bersifat empiris, artinya nilainya didapat dari hasil percobaan. Untuk mencari nilai faktor Z pada kondisi tertentu maka suhu dan tekanan harus dinyatakan sebagai fungsi tekanan dan suhu kritis. Hasilnya berupa tekanan dan suhu tereduksi.

Tekanan tereduksi (Pr) = P / Pc

Suhu tereduksi (Tr) = T / Tc

Simbol P dan T menyatakan tekanan dan suhu absolut gas. Sedangkan Pc dan Tc ialah tekanan kritis dan suhu kritis gas. Keadaan kritis merupakan karakteristik dari zat murni yang unik. Temperatur kritis ialah temperatur tertinggi dimana liquid dapat terbentuk. Tekanan yang dibutuhkan untuk terbentuk liquid pada temperatur kritis disebut tekanan kritis.

Tabel : 1 - 8

Properties Beberapa Gas pada Kondisi Kritis

Hydrocarbon	Critical Temp. (°F)	Critical Pressure (psia)	Temp. to Liquefy at Atmospheric Pressure (°F)	State (or Phase) at 60°F and Atmospheric Pressure
Methane	- 116.5	673	- 259	Gas
Ethane	90.1	708	- 127	Gas
Propane	206.2	617	- 44	Gas
Normal Bu-tane	305.6	551	31	Gas
Normal Pen-tane	385.9	489	97	Liquid
Hexane	454.5	440	156	Liquid

Metoda diatas dipakai untuk gas tunggal. Sedangkan untuk gas campuran nilai Tr dan Pr didapat dari nilai pseudokritis sebagai berikut:

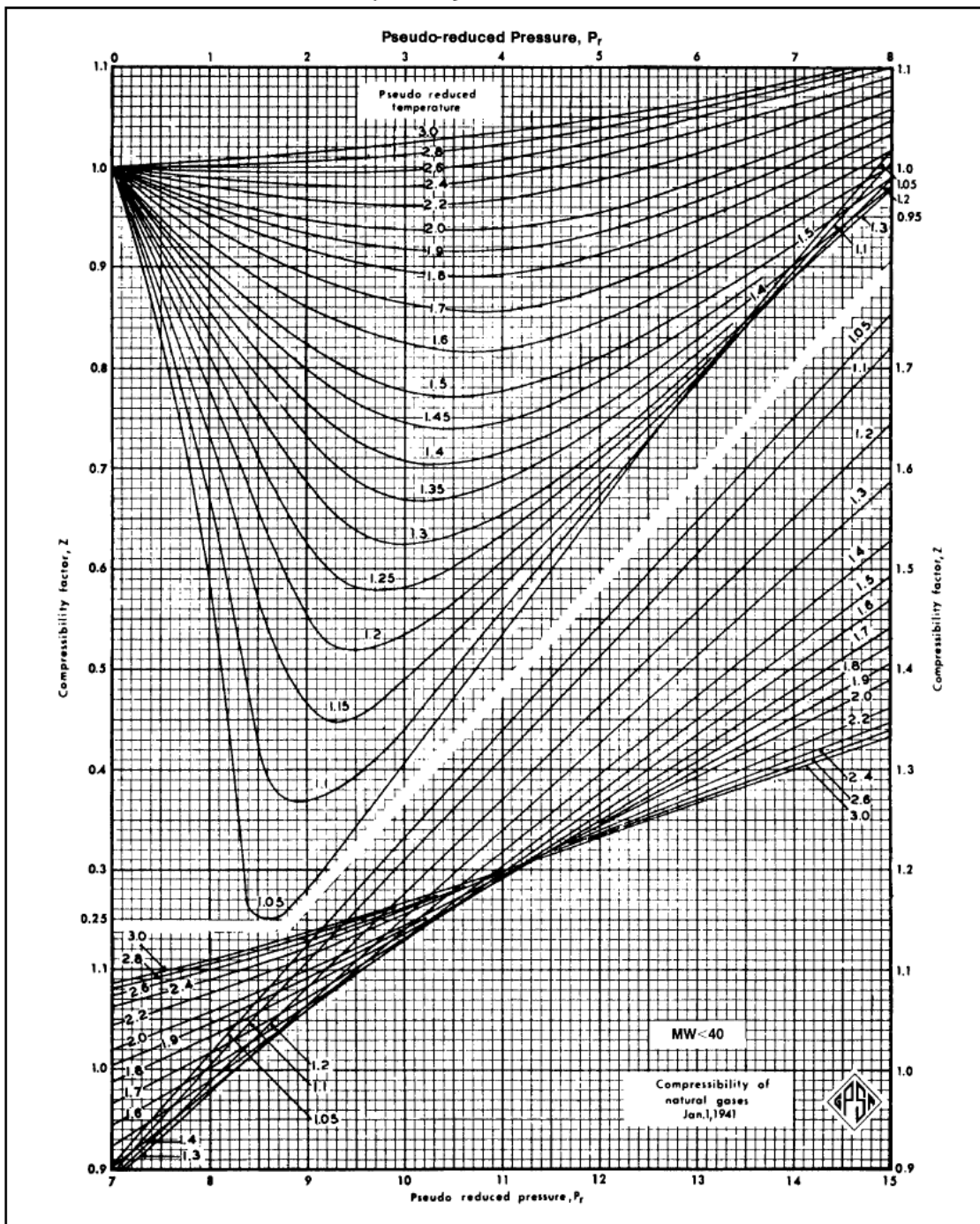
$$P'_C = \Sigma y_i P_{Ci}$$

$$T'_C = \Sigma y_i T_{Ci}$$

Dimana y_i merupakan fraksi mol tiap komponen gas dalam campuran. Sedangkan P_{Ci} dan T_{Ci} ialah nilai kritis dari tiap komponen gas. Kemudian nilai Tr dan Pr dihitung dengan persamaan:

$Pr = P / P_c'$

$Tr = T / T_c'$

Compressibility Factors for Natural Gas[1]

Gambar : 1 - 5
Faktor Kompresibilitas Sweet Gas

b. Berat Molekul (BM)

Berat molekul adalah jumlah massa atau berat setiap satuan molekul zat. Berat molekul ini sering pula dikenal sebagai massa molekul relatif (Mr).

Contoh berat molekul butana (C_4H_{10}) adalah 58 (Gambar 5). Nilai ini didapat dari 1 molekul C_4H_{10} terdiri atas:

4 atom C → 4 x 12 = 48 (1 atom C memiliki massa 12)

10 atom H → 10 x 1 = 10 (1 atom H memiliki massa 1)

Total = 58

Sedangkan untuk campuran dari banyak gas dipakai persamaan berikut:

$BM_{avg} = \sum y_i \, BM_i$. Dimana yi : fraksi mol

Tabel : 1 - 9

Beberapa Physical Properties Hidrokarbon

NOTE: Numbers in this table do not have accuracies greater than 1 part in 1000; in some cases extra digits have been added to calculated values to achieve internal consistency or to permit recalculation of experimental values.

PHYSICAL CONSTANTS

*See the Table of Notes and References.

Number	Compound	Formula	Molar mass (molecular weight)	Boiling point, °F 14.696 psia	Vapor pressure, psia 100 °F	Freezing point, °F 14.696 psia	Refractive index, n_D 60 °F	Critical constants: Pressure, psia	Critical constants: Temperature, °F	Critical constants: Volume, ft³/lb	Number
See Note No. →			A.	B.		C.	D.				
1	Methane	CH_4	16.043	-258.72	(5000)*	-296.41 *	1.00041*	667.0	-116.66	0.0988	1
2	Ethane	C_2H_6	30.070	-127.46	(800)*	-297.02*	1.20971*	707.8	90.07	0.0783	2
3	Propane	C_3H_8	44.097	-43.73	188.68	-305.72*	1.29480*	615.0	205.92	0.0727	3
4	Isobutane	C_4H_{10}	58.123	10.78	72.598	-255.26	1.3245*	527.9	274.41	0.0714	4
5	n-Butane	C_4H_{10}	58.123	31.08	51.719	-217.03	1.33588*	548.8	305.51	0.0703	5
6	Isopentane	C_5H_{12}	72.150	82.09	20.450	-255.80	1.34771	490.4	368.96	0.0684	6
7	n-Pentane	C_5H_{12}	72.150	96.89	15.580	-201.48	1.35165	488.1	385.7	0.0695	7
8	Neopentane	C_5H_{12}	72.150	49.10	36.72	2.16	1.342*	464.0	321.01	0.0673	8
9	n-Hexane	C_6H_{14}	86.177	155.70	4.9614	-139.56	1.37708	439.5	451.8	0.0688	9
10	2-Methylpentane	C_6H_{14}	86.177	140.44	6.769	-244.60	1.36571	436.6	435.76	0.0682	10
11	3-Methylpentane	C_6H_{14}	86.177	145.86	6.103	-261.20	1.37090	452.5	448.2	0.0682	11
12	Neohexane	C_6H_{14}	86.177	121.50	9.859	-147.68	1.36283	446.7	419.92	0.0667	12
13	2,3-Dimethylbutane	C_6H_{14}	86.177	136.33	7.406	-199.35	1.36938	454.0	440.08	0.0665	13
14	n-Heptane	C_7H_{16}	100.204	209.07	1.6211	-130.99	1.38234	397.4	510.9	0.0682	14
15	2-Methylhexane	C_7H_{16}	100.204	194.05	2.273	-180.87	1.37940	396.0	494.44	0.0673	15
16	3-Methylhexane	C_7H_{16}	100.204	197.33	2.130	—	1.38326	407.6	503.62	0.0646	16
17	3-Ethylpentane	C_7H_{16}	100.204	200.26	2.012	-181.44	1.38800	419.2	513.16	0.0665	17
18	2,2-Dimethylpentane	C_7H_{16}	100.204	174.50	3.494	-190.80	1.37667	401.8	476.98	0.0665	18
19	2,4-Dimethylpentane	C_7H_{16}	100.204	176.85	3.294	-182.59	1.37591	397.4	475.72	0.0667	19
20	3,3-Dimethylpentane	C_7H_{16}	100.204	186.87	2.775	-209.99	1.38564	427.9	505.60	0.0662	20
21	Triptane	C_7H_{16}	100.204	177.54	3.376	-12.21	1.38411	427.9	496.24	0.0636	21
22	n-Octane	C_8H_{18}	114.231	258.17	0.5374	-70.17	1.39248	361.1	563.5	0.0673	22
23	Diisobutyl	C_8H_{18}	114.231	228.34	1.102	-132.09	1.38735	361.1	530.26	0.0676	23
24	Isooctane	C_8H_{18}	114.231	210.58	1.709	-161.23	1.38624	372.7	519.28	0.0657	24
25	n-Nonane	C_9H_{20}	128.258	303.40	0.1716	-64.26	1.40054	330.7	610.8	0.0693	25
26	n-Decane	$C_{10}H_{22}$	142.285	345.40	0.06091	-21.33	1.40720	304.6	652.2	0.0702	26
27	Cyclopentane	C_5H_{10}	70.134	120.60	9.917	-136.89	1.40050	653.8	461.1	0.0594	27
28	Methylcyclopentane	C_6H_{12}	84.161	161.29	4.491	-224.38	1.40400	548.8	499.28	0.0607	28
29	Cyclohexane	C_6H_{12}	84.161	177.40	3.267	43.79	1.42053	590.7	536.6	0.0586	29
30	Methylcyclohexane	C_7H_{14}	98.188	213.69	1.609	-195.87	1.41778	503.4	570.20	0.0600	30
31	Ethene(Ethylene)	C_2H_4	28.054	-154.71	(1400)*	-272.48*	(1.228)*	731.0	48.54	0.0746	31
32	Propene(Propylene)	C_3H_6	42.081	-53.83	232.8	-301.45*	1.3006*	676.6	198.31	0.0717	32
33	1-Butene(Butylene)	C_4H_8	56.108	20.79	62.55	-301.63*	1.3386*	586.4	296.18	0.0683	33
34	cis-2-Butene	C_4H_8	56.108	38.69	45.97	-218.01	1.3556*	615.4	324.31	0.0667	34
35	trans-2-Butene	C_4H_8	56.108	33.58	49.88	-157.97	1.3487*	574.9	311.80	0.0679	35
36	Isobutene	C_4H_8	56.108	19.57	64.95	-220.60	1.3473*	580.2	292.49	0.0681	36
37	1-Pentene	C_5H_{10}	70.134	85.92	19.12	-265.37	1.36487	509.5	376.86	0.0674	37
38	1,2-Butadiene	C_4H_6	54.092	51.52	36.53	-213.14	—	(656.)*	(354.)*	(0.070)*	38
39	1,3-Butadiene	C_4H_6	54.092	24.06	59.46	-164.00	1.3975*	620.3	306.	0.0653	39
40	Isoprene	C_5H_8	68.119	93.29	16.68	-230.71	1.41472	(582.)*	(403.)*	(0.066)*	40
41	Acetylene	C_2H_2	26.038	-119.21*	—	-113.4*	—	890.4	95.29	0.0693	41
42	Benzene	C_6H_6	78.114	176.13	3.225	41.96	1.49436	710.4	552.15	0.0531	42
43	Toluene	C_7H_8	92.141	231.08	1.033	-138.96	1.49102	595.5	605.50	0.0549	43
44	Ethylbenzene	C_8H_{10}	106.167	277.10	0.3716	-138.933	1.49022	523.0	651.22	0.0564	44
45	o-Xylene	C_8H_{10}	106.167	291.91	0.2643	-13.32	1.50017	541.6	674.85	0.0557	45
46	m-Xylene	C_8H_{10}	106.167	282.35	0.3265	-54.16	1.49177	512.9	650.95	0.0567	46
47	p-Xylene	C_8H_{10}	106.167	280.98	0.3424	55.87	1.49039	509.2	649.47	0.0572	47
48	Styrene	C_8H_8	104.152	293.40	0.2582	-23.14	1.54937	587.8	(703.)*	0.0534	48
49	Isopropylbenzene	C_9H_{12}	120.194	306.27	(0.188)	-140.838	1.48607	465.4	676.2	0.0569	49
50	Methyl alcohol	CH_4O	32.042	148.41	4.631	-143.77	1.32443	1174.	463.01	0.0590	50
51	Ethyl alcohol	C_2H_6O	46.069	172.87	2.313	-173.4	1.35717	891.7	465.31	0.0581	51
52	Carbon monoxide	CO	28.010	-312.61	—	-336.99*	1.00028*	506.8	-220.51	0.0527	52
53	Carbon dioxide	CO_2	44.010	-109.235*	—	-69.81*	1.00038*	1069.5	87.73	0.0342	53
54	Hydrogen sulfide	H_2S	34.082	-76.49	394.67	-121.86*	1.00057*	1300.	212.40	0.0461	54
55	Sulfur dioxide	SO_2	64.065	14.11	85.46	-103.84*	1.00059*	1143.	315.7	0.0305	55
56	Ammonia	NH_3	17.0305	-27.98	211.9	-107.85*	1.00033*	1647.	270.2	0.0681	56
57	Air	N_2+O_2	28.9625	-317.81	—	—	1.00028*	546.9	-221.30	0.0517	57
58	Hydrogen	H_2	2.0159	-423.130*	—	-434.824*	1.00013*	187.5*	-400.3*	0.5101*	58
59	Oxygen	O_2	31.9988	-297.317*	—	-361.826*	1.00027*	731.4	-181.41	0.0367	59
60	Nitrogen	N_2	28.0134	-320.436	—	-345.995*	1.00028*	492.8	-232.49	0.0510	60
61	Chlorine	Cl_2	70.9054	-29.12	157.3	-149.70*	1.3735*	1157.	290.69	0.0280	61
62	Water	H_2O	18.0153	211.953*	0.95014	32.018	1.33335	3200.1	705.11	0.04975	62
63	Helium	He	4.0026	-452.110	—	—	1.00003*	32.99	-450.31	0.2300	63
64	Hydrogen chloride	HCl	36.4606	-121.25	906.71	-173.50*	1.00039*	1205.	124.75	0.0356	64

9/15/95

Tabel : 1 - 10
Beberapa Physical Properties Hidrokarbon (Lanjutan)

NOTE: Numbers in this table do not have accuracies greater than 1 part in 1000; in some cases extra digits have been added to calculated values to achieve internal consistency or to permit recalculation of experimental values.

PHYSICAL CONSTANTS

*See the Table of Notes and References.

Number	E. Density of liquid 14.696 psia, 60 °F: Relative density (specific gravity) 60 °F/60 °F	E. lb/gal (wt in vacuum)	E. gal/lb mol	F. Temperature coefficient of density, 1/T	G. Acentric factor, ω	H. Compressibility factor of real gas, Z 14.696 psia, 60 °F	I. Ideal gas 14.696 psia, 60 °F: Relative density (specific gravity) Air = 1	I. cu ft gas/lb	I. cu ft gas/gal liquid	J. Specific Heat 60 °F 14.696 psia Btu/(lb °F): C_p, Ideal gas	J. C_p, Liquid	Number
1	(0.3)*	(2.5)*	(6.4172)	—	0.0108	0.9980	0.5539	23.654	(59.135)*	0.52669	—	1
2	0.35619*	2.9696*	10.126*	—	0.0972	0.9919	1.0382	12.620	37.476*	0.40782	0.97225	2
3	0.50698*	4.2268*	10.433*	-0.00168*	0.1515	0.9825	1.5226	8.6059	36.375*	0.38852	0.61996	3
4	0.56286*	4.6927*	12.386*	-0.00122*	0.1852	0.9711	2.0068	6.5291	30.639*	0.38669	0.57066	4
5	0.58402*	4.8691*	11.937*	-0.00109*	0.1981	0.9667	2.0068	6.5291	31.791*	0.39499	0.57272	5
6	0.62441	5.2058	13.860	-0.00090	0.2286	—	2.4912	5.2596	27.380	0.38440	0.53331	6
7	0.63108	5.2614	13.713	-0.00089	0.2510	—	2.4912	5.2596	27.673	0.38825	0.54363	7
8	0.59665*	4.9744*	14.504*	-0.00106*	0.1965	0.9582	2.4912	5.2596	26.163*	0.39038	0.55021	8
9	0.66404	5.5363	15.566	-0.00076	0.2990	0.9879	2.9755	4.4035	24.379	0.38628	0.53327	9
10	0.65788	5.4849	15.712	-0.00078	0.2780	0.9846	2.9755	4.4035	24.153	0.38526	0.52732	10
11	0.66909	5.5783	15.449	-0.00076	0.2736	0.9860	2.9755	4.4035	24.564	0.37902	0.51876	11
12	0.65408	5.4532	15.803	-0.00081	0.2334	0.9795	2.9755	4.4035	24.013	0.38231	0.51367	12
13	0.66630	5.5551	15.513	-0.00076	0.2481	0.9837	2.9755	4.4035	24.462	0.37762	0.51308	13
14	0.68805	5.7364	17.468	-0.00068	0.3483	0.9947	3.4598	3.7872	21.725	0.38446	0.52802	14
15	0.68316	5.6956	17.593	-0.00071	0.3312	0.9930	3.4598	3.7872	21.570	0.38170	0.52199	15
16	0.69165	5.7664	17.377	-0.00069	0.3231	0.9934	3.4598	3.7872	21.838	0.37882	0.51019	16
17	0.70284	5.8597	17.101	-0.00069	0.3111	0.9938	3.4598	3.7872	22.192	0.38646	0.51410	17
18	0.67842	5.6561	17.716	-0.00072	0.2870	0.9901	3.4598	3.7872	21.421	0.38651	0.51677	18
19	0.67721	5.6460	17.748	-0.00072	0.3035	0.9906	3.4598	3.7872	21.382	0.39627	0.52440	19
20	0.69690	5.8102	17.246	-0.00053	0.2687	0.9919	3.4598	3.7872	22.004	0.38306	0.50194	20
21	0.69561	5.7994	17.278	-0.00087	0.2501	0.9905	3.4598	3.7872	21.963	0.37724	0.49920	21
22	0.70678	5.8926	19.385	-0.00064	0.3978	0.9977	3.9441	3.3220	19.575	0.38331	0.52406	22
23	0.69804	5.8197	19.628	-0.00067	0.3571	0.9958	3.9441	3.3220	19.333	0.37571	0.51130	23
24	0.69629	5.8051	19.678	-0.00066	0.3043	0.9939	3.9441	3.3220	19.285	0.38222	0.49006	24
25	0.72193	6.0189	21.309	-0.00061	0.4425	0.9990	4.4284	2.9588	17.808	0.38246	0.52244	25
26	0.73417	6.1209	23.246	-0.00057	0.4881	0.9996	4.9127	2.6671	16.325	0.38179	0.52103	26
27	0.75077	6.2593	11.205	-0.00072	0.1938	0.9842	2.4215	5.4110	33.869	0.27122	0.42182	27
28	0.75467	6.2918	13.376	-0.00069	0.2266	0.9903	2.9059	4.5090	28.370	0.30027	0.44126	28
29	0.78339	6.5313	12.886	-0.00066	0.2094	0.9927	2.9059	4.5090	29.449	0.29012	0.43584	29
30	0.77395	6.4526	15.217	-0.00062	0.2352	0.9952	3.3902	3.8649	24.939	0.31902	0.44012	30
31	—	—	—	—	0.0860	0.9936	0.9686	13.527	—	0.35789	—	31
32	0.52098*	4.3435*	9.6883*	-0.00171*	0.1404	0.9844	1.4529	9.0179	39.169*	0.35683	0.57201	32
33	0.60035*	5.0052*	11.210*	-0.00109*	0.1914	0.9699	1.9373	6.7636	33.853*	0.35535	0.52581	33
34	0.62858*	5.2406*	10.706*	-0.00107*	0.2054	0.9665	1.9373	6.7636	35.445*	0.33275	0.52980	34
35	0.61116*	5.0954*	11.012*	-0.00110*	0.2034	0.9667	1.9373	6.7636	34.463*	0.35574	0.54215	35
36	0.60153*	5.0151*	11.188*	-0.00116*	0.1953	0.9700	1.9373	6.7636	33.920*	0.36636	0.54839	36
37	0.64538	5.3807	13.034	-0.00086	0.2313	0.9487	2.4215	5.4110	29.115	0.35944	0.51782	37
38	0.65798*	5.4857*	9.8605*	-0.00101*	0.2557	(0.969)	1.8677	7.0156	38.485*	0.34347	0.54029	38
39	0.62722*	5.2293*	10.344*	-0.00110*	0.1956	0.9723	1.8677	7.0156	36.687*	0.34223	0.53447	39
40	0.68614*	5.7205*	11.908*	-0.00082*	0.1745	—	2.3520	5.5710	31.869*	0.35072	0.51933	40
41	—	—	—	—	0.1949	0.9930	0.8990	14.574	—	0.39754	—	41
42	0.88458	7.3749	10.592	-0.00067	0.2090	0.9937	2.6971	4.8581	35.828	0.24295	0.40989	42
43	0.87191	7.2693	12.675	-0.00059	0.2632	0.9970	3.1814	4.1184	29.938	0.26005	0.40095	43
44	0.87168	7.2674	14.609	-0.00056	0.3027	0.9985	3.6657	3.5744	25.976	0.27768	0.41139	44
45	0.88467	7.3757	14.394	-0.00052	0.3113	0.9989	3.6657	3.5744	26.363	0.28964	0.41620	45
46	0.86894	7.2445	14.655	-0.00055	0.3257	0.9987	3.6657	3.5744	25.894	0.27427	0.40545	46
47	0.86570	7.2175	14.710	-0.00056	0.3214	0.9986	3.6657	3.5744	25.798	0.27470	0.40255	47
48	0.91069	7.5926	13.718	-0.00056	(0.241)*	—	3.5961	3.6435	27.664	0.26682	0.41261	48
49	0.86635	7.2229	16.641	-0.00055	0.3260	0.9991	4.1500	3.1573	22.805	0.30704	0.42053	49
50	0.79620	6.6381	4.8270	-0.00065	0.5649	—	1.1063	11.843	78.618	0.32429	0.59192	50
51	0.79395	6.6193	6.9598	-0.00060	0.6446	—	1.5906	8.2372	54.525	0.33074	0.56381	51
52	0.78938*	6.5812*	4.2561*	—	0.0477	0.9996	0.9671	13.548	89.163*	0.24847	—	52
53	0.81801*	6.8199*	6.4532*	-0.00583*	0.2667	0.9964	1.5196	8.6229	58.807*	0.19908	—	53
54	0.80143*	6.6817*	5.1005*	-0.00157*	0.0948	0.9846	1.1767	11.1351	74.401*	0.23839	0.50418	54
55	1.3974*	11.650*	5.4991*	—	0.2548	0.9802	2.2120	5.9235	69.008*	0.14802	0.32458	55
56	0.61831*	5.1550*	3.3037*	—	0.2558	0.9877	0.5880	22.283	114.87*	0.49678	1.1209	56
57	0.87475*	7.2930*	3.9713*	—	—	0.9996	1.0000	13.103	95.557*	0.23980	—	57
58	0.071069*	0.59252*	3.4022*	—	-0.2216*	1.0006	0.06960	188.25	111.54*	3.4066	—	58
59	1.1421*	9.5221*	3.3605*	—	0.0216	0.9992	1.1048	11.859	112.93*	0.21898	—	59
60	0.80940*	6.7481*	4.1513*	—	0.0370	0.9997	0.9672	13.546	91.413*	0.24828	—	60
61	1.4243*	11.875*	5.9710*	—	0.0878	(0.98875)	2.4482	5.3519	63.554*	0.11375	—	61
62	1.00000	8.33720	2.1608	-0.00013	0.3445	—	0.62202	21.065	175.62	0.44469	0.99974	62
63	0.12510*	1.0430*	3.8376*	—	0.	1.0006	0.1382	94.814	98.891*	1.2404	—	63
64	0.85128*	7.0973*	5.1372*	-0.00300*	0.1259	0.9923	1.2589	10.408	73.869*	0.19086	—	64

[illegible]

c. Density

Density adalah massa suatu gas per satuan volume.

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Density gas biasanya dinyatakan dalam satuan pound per cubic foot (lb/cuft), kilogram per liter (kg/liter), kilogram per meter kubik (kg/m^3). Volume yang dipakai biasanya dinyatakan pada pengukuran dalam keadaan standard, yaitu diukur pada temperatur 60^oF dan tekanan 14,7 psia. Sebagai contoh udara mempunyai normal density 0,0763 lb/cuft, artinya didalam 1 standard cubic foot udara mempunyai massa sebesar 0,0763 pounds. Atau dalam 1 m^3 udara mempunyai massa 1,2 kg.

Density gas sangat dipengaruhi oleh suhu dan tekanan, semakin tinggi suhunya akan semakin rendah densitynya, sebaliknya semakin tinggi tekanannya akan semakin tinggi densitynya.

Khusus untuk gas selain persamaan diatas densitas juga dapat dihitung memakai persamaan berikut:

$$\rho = \frac{P\,BM}{Z\,RT}$$

Dimana :

P = merupakan tekanan gas,

BM = berat molekul gas,

Z = faktor kompresibilitas,

R = Konstanta gas universal

T = Temperatur gas

d. Specific Gravity

Specific gravity dinyatakan sebagai perbandingan density gas terhadap density udara pada kondisi tekanan dan temperatur yang sama. Karena udara digunakan sebagai zat standard pembanding, maka dapat dinyatakan bahwa specific gravity udara sama dengan 1 (satu). Specific gravity merupakan besaran yang tidak bersatuan karena menunjukkan harga perbandingan density. Untuk gas yang dijadikan standar pembanding ialah density udara sedangkan minyak standarnya ialah density air.

$$SG_{gas} = \frac{\rho_{gas}}{\rho_{udara}} = \frac{BM_{gas}}{BM_{udara}}$$

Nilai BM udara biasanya ditentukan 29.

Untuk nilai SG campuran gas berlaku persamaan berikut:

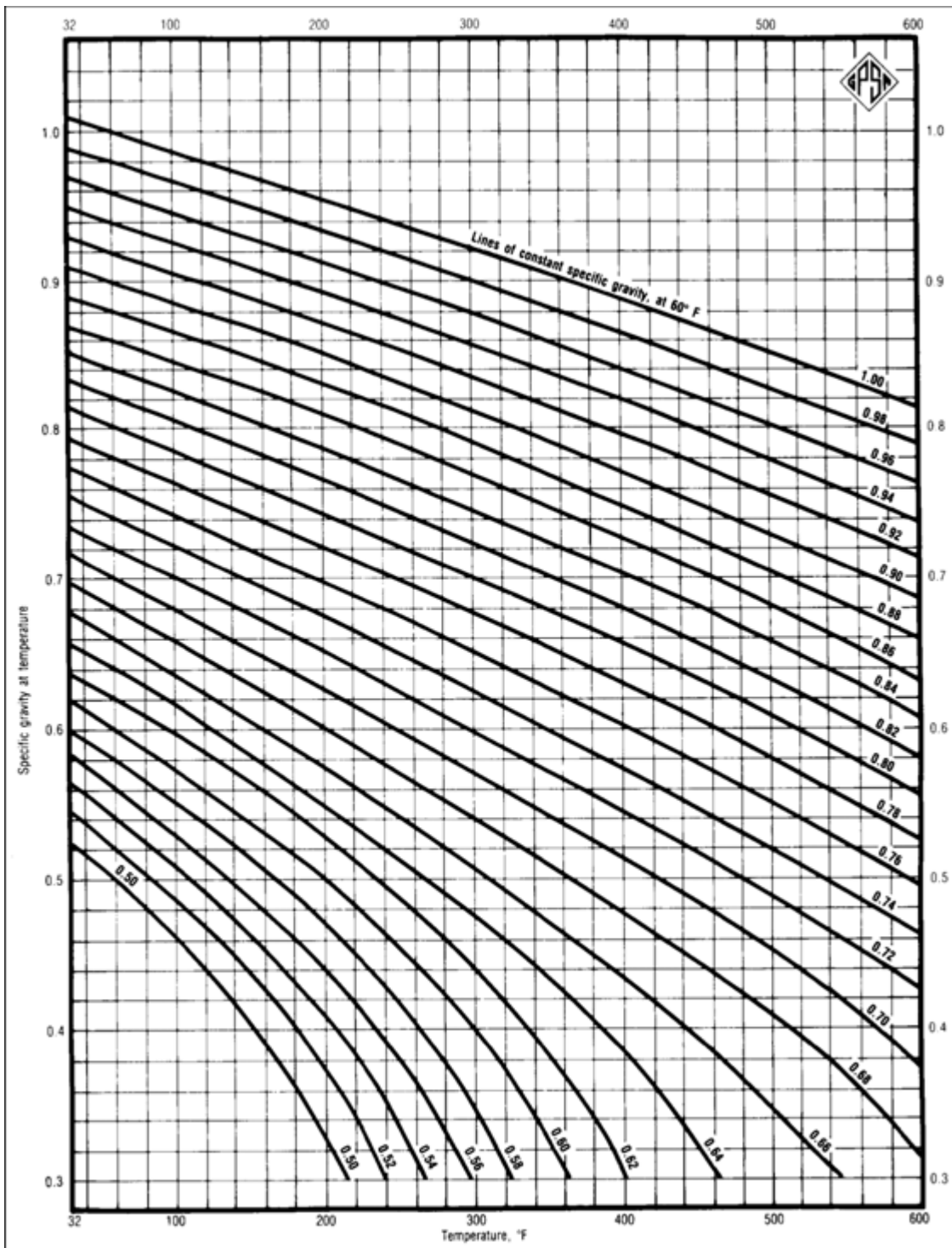
$$SG_{mix} = \sum y_i \, SG_i$$

API gravity merupakan skala gravity yang dikeluarkan oleh American Petroleum Institute (API). Nilainya didefinisikan sebagai berikut:

Derajat API = $\frac{141.5}{SG\,60/60} - 131.5$

Biasanya SG dan ^{o}API ini diukur pada tekanan 14.7 psia dan temperatur 60^{o}F. Kondisi ini dijadikan kondisi standar untuk pengukuran keduanya.

Sedangkan untuk mendapatkan nilai SG pada suhu lainnya dapat digunakan Gambar berikut.

Lines of constant specific gravity, at 60° F
Specific gravity at temperature
Temperature, °F

Gambar : 1 - 6
Nilai Specific Gravity Hidrokarbon

Tabel : 1 - 11
BM, SG, BP, gas tertentu

No	Nama	Berat Molekul	Specific Gravity	Melting Point, ^oC	Boiling Point, ^oC
1.	H_2	2,016	0,0709 (l)	-259,1	-252,7
2.	H_2S	34,08	1,1895 (g)	-82,9	-59,6
3.	HCl	36,47	1,2680 (g)	-111,0	-85,0
4.	CO_2	44,01	1,101 (l) 1,530 (g)	-56,65	-78,5
5.	CO	28,01	0,814 (l) 0,968 (g)	-207,0	-192,0
6.	CH_4	16,40	0,415 (l)	-182,6	-161,4
7.	C_2H_6	30,07	0,546 (l)	-172,0	-88,6
8.	C_3H_8	44,09	0,585 (l)	-187,1	-42,2
9.	iC_4H_{10}	58,12	0,600 (l)	-145,0	-10,0
10.	nC_4H_{10}	58,12	0,600 (l)	-135,0	-0,6
11.	iC_5H_{12}	72,15	0,621 (l)	-160,0	27,95
12.	nC_5H12	72,15	0,630 (l)	-129,7	36,3
13.	iC6H14	86,17	0,654 (l)	-153,7	60,2
14.	nC6H14	86,17	0,659 (l)	-94,0	60,0

e. Bubble Point

Bubble point ialah titik dimana gelembung uap pertama kali terbentuk di dalam cairan yang dipanaskan sesuai dengan tekanan yang diberikan. Atau dapat

dinyatakan sebagai temperatur dimana cairan mulai menguap sesuai dengan tekanan yang diberikan.

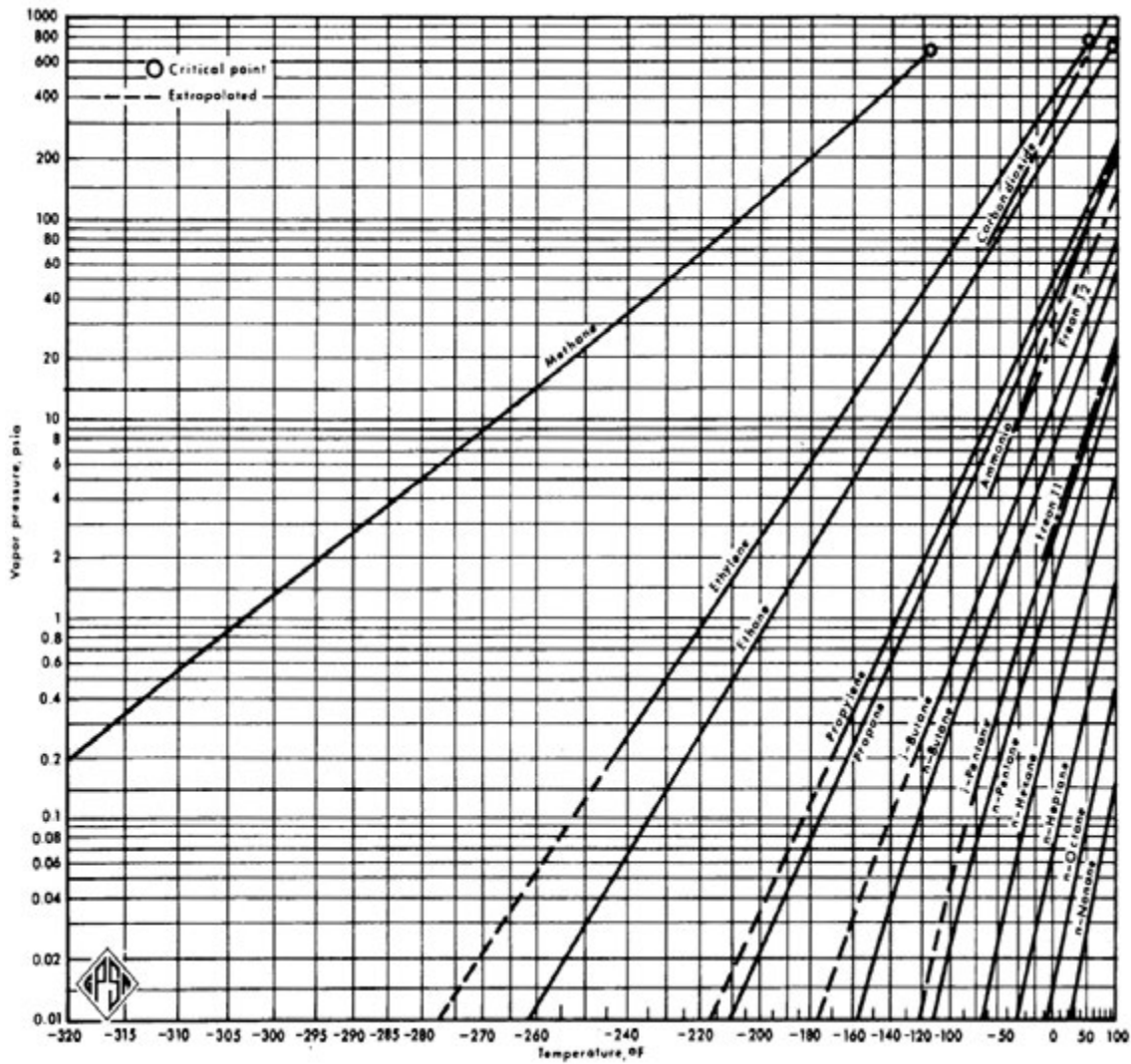
f. Dew Point

Dew point (titik embun) adalah temperatur dimana tetesan cairan pertama kali terbentuk dari dalam uap/gas yang didinginkan sesuai dengan tekanan yang diberikan. Atau dapat dinyatakan sebagai suhu dimana uap/gas mulai mengembun sesuai dengan tekanan yang diberikan.

g. Vapor Pressure (Tekanan Uap)

Tekanan uap ialah besarnya tekanan yang dihasilkan oleh suatu zat dalam keadaan setimbang antara uap dan cairannya pada suhu tertentu. Dalam keadaan setimbang ini dapat diartikan dalam keadaan jenuh yaitu jumlah cairan yang menguap sama dengan jumlah uapnya yang mengembun.

Tekanan uap suatu komponen murni merupakan fungsi temperatur dan berat molekul (BM). Bila temperatur bertambah tekanan uap bertambah dan bila BM bertambah tekanan uap berkurang.

Nilai tekanan uap beberapa hidrokarbon diberikan pada Gambar berikut.

Gambar : 1 - 7
Tekanan Uap Hidrokarbon Ringan pada Temperatur Rendah

h. Temperatur Kritis

Temperatur kritis ialah temperatur dimana gas tidak dapat dicairkan lagi pada tekanan berapapun jika temperaturnya berada diatas temperatur kritis. Dapat

juga dikatakan bahwa zat yang berada pada temperatur kritisnya memiliki panas penguapan sama dengan nol. Dengan demikian berarti tidak jelas fasenya apakah berfase cair atau gas. Sebagai contoh temperatur kritis gas methane = -116,6^{o}F, jika temperatur methane berada diatas –116,6^{o}F, maka pada tekanan berapapun tidak akan dapat dicairkan . Temperatur ktitis beberapa hidrokarbon (lihat Gambar 5).

i. Tekanan Kritis

Tekanan kritis ialah tekanan yang diperlukan untuk mencairkan gas pada temperatur kritisnya. Sebagai contoh tekanan kritis metana adalah 667 psia (Gambar 5). Hal ini berarti untuk mencairkan metana pada temperatur kritisnya (-116,6^{o}F) diperlukan tekanan 667 psia.

j. Kalor Jenis

Kalor jenis atau panas jenis ialah jumlah panas yang diperlukan untuk menaikkan temperatur 1 (satu) skala derajat suhu setiap satuan massa zat. Satuan yang sering digunakan adalah Btu/lb.^{o}F, Btu/lbmol.^{o}F, kal/g.^{o}C, dan kal/gmol.^{o}C.

Gas mempunyai 2 macam kalor jenis yaitu : panas jenis pada tekanan tetap (Cp) dan panas jenis pada volume tetap (Cv).

Panas jenis pada tekanan tetap (Cp) adalah : bilangan yg menunjukkan berapa kalori yg diperlukan untuk memanasi 1 gram gas itu 1 ^{o}C pada tekanan tetap.

Panas jenis pada volume tetap (Cv) adalah : bilangan yg menunjukkan berapa kalori yg diperlukan untuk memanasi 1 gram gas itu 1 ^{o}C pada volume tetap.

Ternyata $\frac{Cp}{Cv}$ untuk gas = 1,41

Contoh nilai kalor jenis air ialah 1 Btu/lb.^{o}F artinya untuk menaikkan suhu 1^{o}F setiap 1 lb air diperlukan panas sebesar 1 Btu. (Gambar : 5 dan 6)

k. Panas Laten/ Kalor Laten

Kalor laten atau panas laten ialah panas yang hanya dipakai untuk merubah fase suatu zat tanpa diikuti oleh perubahan temperatur. Kalor laten ini ada 2 macam yaitu kalor laten pencairan, kalor laten penguapan.

l. Viskositas

Viskositas adalah ukuran kekentalan fluida atau tahanan fluida untuk mengalir karena gaya berat. Viscosity cairan lebih besar dari pada viscosity gas, hal ini disebabkan oleh karena molekul-molekul cairan lebih rapat dibanding dengan molekul-molekul gas. Viscosity cairan akan turun dengan naiknya temperatur. Satuan viskositas dinamik (absolut) ialah poise.

Nilai 1 poise = 1 dyne sec / cm^2.

1 centipoise (cp) = 0,01 poise

m. Panas Peleburan

Panas peleburan adalah kuantitas panas per satuan massa yang harus diberikan kepada suatu bahan pada titik leburnya supaya menjadi zat cair seluruhnya pada suhu titik lebur tsb.

Tabel : 1 - 12

Beberapa contoh titik didih, titik lebur suatu zat

Zat	Ttk Lebur Normal,	Panas Peleburan	Ttk Didih	Panas Penguapan

	^{o}C	Kal/gram	Normal, ^{o}C	Kal/gram
Air	0	79,7	100	539
Belerang	119	9,1	444,60	78
Emas	1063	15,4	2660	372
EtilAlkohol	-114	24,9	78	204
Helium	-269,65	1,25	-268,93	5
Hidrogen	-259,31	14	-252,89	108

n. Nilai Kalori

Nilai kalori adalah besarnya panas/kalor yang dihasilkan oleh setiap satuan massa atau volume zat melalui reaksi pembakaran. Nilai kalori untuk zat padat atau cair umumnya dinyatakan dalam satuan Btu/lb atau kcal/kg, sedangkan untuk gas umumnya dinyatakan dalam satuan Btu/scf atau kcal/scm.

1 kilogram kalori (1 Kkal) ialah : jumlah panas yg harus ditambahkan pada 1 kg massa zat, untuk menaikkan suhunya 1 derajat Celcius.

1 British Thermal Unit (1 BTU) ialah : jumlah panas yg harus ditambahkan pada 1 pound massa zat, untuk menaikkan suhunya 1 derajat Fahrenheit.

1 Btu = 252 gram kalori = 252 kalori = 0,252 Kkal

LATIHAN SOAL :

1. Komposisi Senyawa Hydrokarbon pada gas bumi terdiri dari senyawa hydrokarbon C_1 s/d C ....
2. Menurut Abraham, minyak bumi/Bitumina/Petroleum adalah senyawa hydrokarbon yang larut dalam CS_2 , sedangkan yang tidak larut dalam CS_2 disebut non bitumena, misalkan ....

3. Jelaskan struktur alifatif pada minyak bumi dan contohnya
4. Jelaskan apa yang disebut Tekanan Kritis dan Suhu Kritis.
5. Tuliskan rumus gas Ideal dan Non Ideal
6. Jelaskan apa yang disebut Laten Heat dan Sensible Heat
7. Jelaskan apa yang disebut Bubble Point dan Dew Point
8. Tuliskan hubungan antara SG dengan ^{o}API.
9. Tuliskan rumus bangun dari senyawa Parafine dan Aromat
10. Sebutkan unsur-unsur lain yang ada dalam minyak bumi selain unsur hydrokarbon

BAB. II
PROSES PENYIAPAN CRUDE OIL

A. UMUM.

Proses penyiapan crude oil adalah proses pemisahan senyawa-senyawa yang tidak diinginkan (*Impurities)* dan senyawa-senyawa yang lainnya.

Crude Oil (minyak mentah) sebelum diolah terlebih dahulu disiapkan agar tidak terjadi permasalahan didalam proses pengolahannya.

Didalam penyiapan umpan tersebut minyak mentah (CO) dipisahkan dari senyawa-senyawa yang tidak dikehendaki yang mana senyawa-senyawa tesebut akan mengganggu jalannya operasi pengolahan.

B. PEMISAHAN SENYAWA-SENYAWA YANG TIDAK DIINGINKAN.

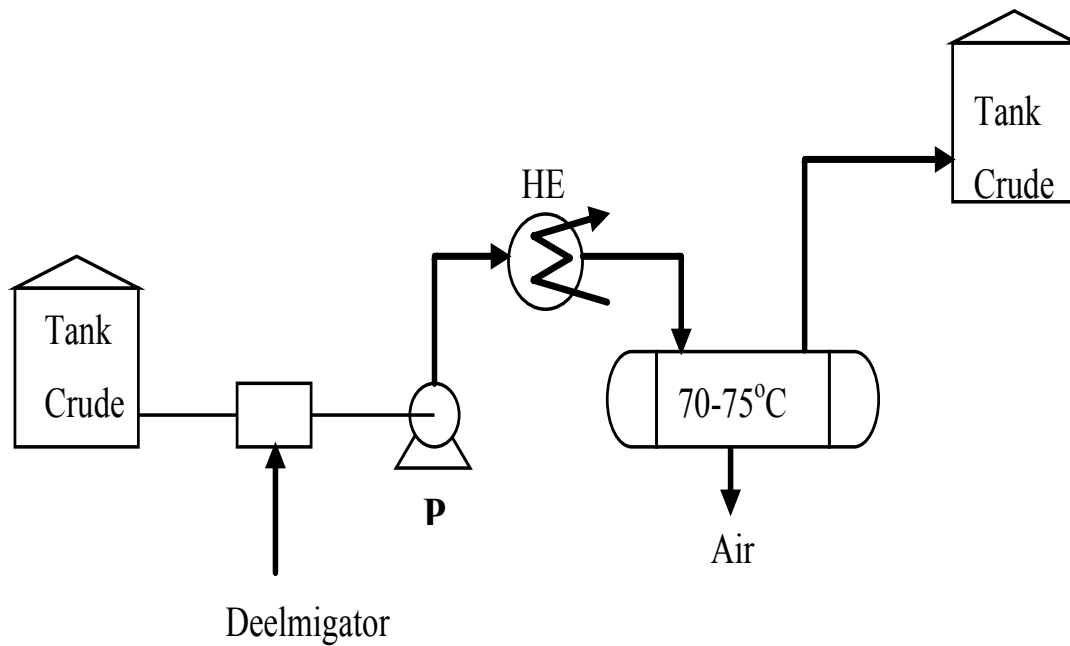
Pemisahan senyawa yang tidak diinginkan yang ada dalam minyak bumi sebelum diolah antara lain :

1. Air
2. Gas-gas C_1 dan C_2
3. Garam-garam NaCl.

1. **Pemisahan Air.**

Air didalam minyak bumi harus dikurangi serendah mungkin karena bila kena suhu tinggi pada waktu minyak dipanaskan air akan menguap sehingga akan menimbulkan tekanan yang tinggi pada peralatan di unit proses. Selain itu air dapat membentuk emulsi (campuran minyak dan air) yang sulit untuk dipisahkan.

Adapun pengambilan air dari minyak bumi dapat dilakukan dengan cara setling (didiamkan), tapi ini jarang dilakukan karena memakan waktu yang cukup lama untuk memisahkan, pemisahan cara ini berdasarkan perbedaan SG antara air dan minyak, bila perbedaan SG nya sangat kecil maka pemisahannya memerlukan waktu makin lama. Cara lain untuk pemisahan air dari minyak dapat dilakukan dengan cara memberikan bahan kimia atau deimigator.

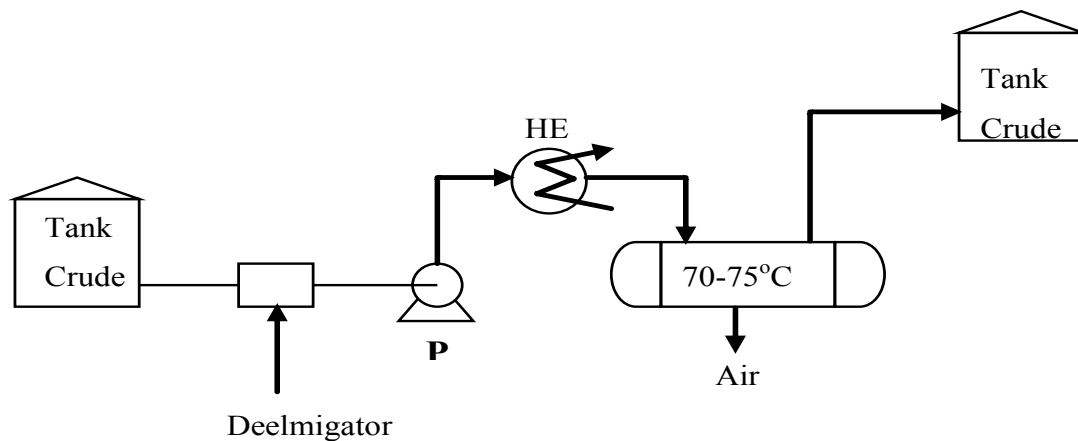
Deimigator ini berfungsi mengikat emulsi air yang ada dalam minyak supaya partikel-partikel air yang kecil menjadi partikel besar yang sehingga air dapat segera turun kebawah/dibawah minyak karena beda SG (SG air lebih besar dari minyak mentah) sehingga air akan mudah dipisahkan.

Gambar : 2 - 1

Skema Pemisahan Air

2. Pemisahan Gas-Gas.

Gas-gas C_1 dan C_2 selalu terikut di minyak bumi dari sumur perlu dipisahkan dari minyak mentah, karena gas-gas ini akan memberikan tekanan yang cukup tinggi di proses pengolahan, selain itu gas ini juga sangat sulit untuk dikendalikan karena perlu penampung (tangki) yang harus benar-benar rapat, bila dibiarkan terlarut dalam crude oil nantinya akan mudah lepas dalam penyimpanannya sehingga banyak terjadi loses, maka gas ini harus dipisahkan dari crude oil dan dioleh tersendiri.

Untuk memisahkan gas dari minyak mentah dapat dilakukan dengan menggunakan separator atau dengan kolom stabilizer.

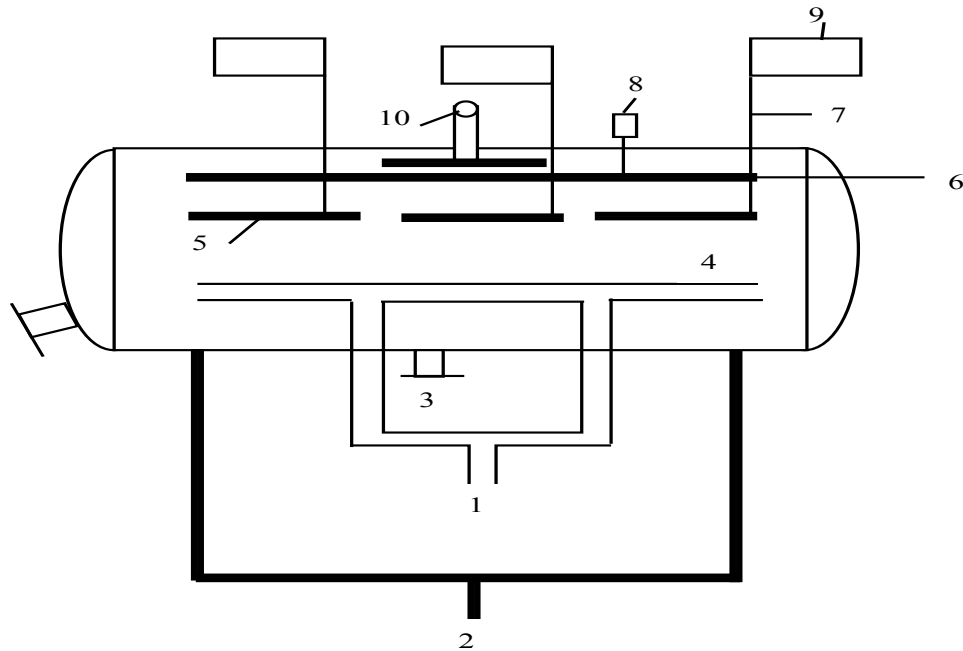
Berikut proses pemisahan gas dengan crude oil.

Gambar : 2 - 2
Skema Pemisahan Gas-Gas

3. Desalter (Pemisahan Garam)

Desalter adalah suatu proses pemisahan garam NaCl yang terikut dalam minyak mentah atau crude oil. Crude oil biasanya mengandung garam antara 0 sampai dengan 1000 PTB (pound per thausand barel / lb/1000 barel). Garam NaCl bila dibiarkan dalam crude oil nantinya akan merusak peralatan proses pengolahan karena garam-garam ini bila kena panas akan membentuk asam kuat yang akan membuat peralatan logam menjadi korosif. Keadaan normal operasi antara 10 sampai dengan 200 PTB, apabila kandungan garamnya melebihi batas tersebut perlu dikurangi dengan dilakukan proses di desalter. Garam-garam ini bisa dari

crude oil sendiri ataupun berasal dari luar yakni dari air ballast (air pencuci/bekas). Proses penghilangan garam ini menggunakan listrik dengan tegangan tinggi 15 sampai dengan 25 Kv. Adanya medan listrik ini timbullah kutub-kutub yang akan mengakibatkan gerakan partikel-partikel air dan minyak berhamburan sehingga saling terjadi tabrakan dimana air yang bermuatan positif akan tarik menarik dengan air yang bermuatan negatif sehingga menjadi molekul air yang besar dan akibatnya air yang mempunyai berat jenis yang lebih besar akan jatuh/turun kebawah. Crude oil masuk kedalam desalter diinjeksi dengan air tawar kemudian diaduk, ini dimaksudkan untuk melarutkan garam-garam yang terdapat didalam minyak. Garam-garam yang telah larut didalam air kemudian akan mengendap/ turun kebawah bersama air kemudian air dikeluarkan dari desalter untuk dibuang sebagi air garam. Karena adanya pengadukan ini akan mengakibatkan timbulnya percampuran air dan minyak (emulsi) sehingga air sulit untuk mengendap.

Dengan adanya pencampuran minyak dan air yang disebut emulsi ini sulit untuk dipisahkan sehingga perlu diproses dengan De Emulsifier yaitu suatu proses untuk menghilangkan emulsi-emulsi yang timbul.

Proses deemulsifier ini bisa dilakukan juga dengan medan listrik bertegangan tinggi. Adanya medan listrik tegangan tinggi maka akan menimbulkan gerakan-gerakan hamburan dari partikel-partikel air dan ini akan saling bertumbukkan sehingga air dapat menggumpal menjadi lebih besar kemudian akan turun kebawah.

Gambar : 2 – 3
Skema Desalter

1. CO masuk.
2. Air keluar
3. Steam out let
4. Pembagi pemasukkan minyak mentah
5. Ekektroda bawah
6. Elektroda atas
7. Entrance bushing
8. Penentu permukaan minyak
9. Transformer
10. Minyak keluar.

LATIHAN SOAL

Petunjuk :

1. Pilihlah jawaban yang paling benar.
2. Jawaban yang dipilih diberi tanda silang (X)
3. Apabila jawaban yang dipilih dibatalkan berilah tanda lingkaran dalam tanda silang (X) dan berilah tanda silang pada jawaban yang dipilih.
4. Apabila jawaban yang dibatalkan dipilih kembali jawaban yang dilingkari silangnya dipanjangkan dan jawaban yang disilang dilingkari (X)

---

1. Deelmigator adalah zat kimia yang berfungsi untuk :
   a. Mencegah emulsi
   b. Mengikat emulsi air
   c. Menghilangkan emulsi
   d. Salah semua

2. Desalter adalah proses untuk memisahkan garam-garam dari minyak bumi. Kandungan garam perlu dipisahkan apabila sudah melampui batas normal, batas maksimumnya adalah :
   a. 150 PTB
   b. 175 PTB
   c. 200 PTB
   d. 225 PTB

3. Didalam pemisahan air dengan dengan minyak mentah dapat dilakukan dengan settling (didiamkan), proses settling dilakukan berdasarkan perbedaan :
   a. Jenis cairanya
   b. SG cairannya

c. Volume cairannya

d. Salah semua

4. Dalam pemisahan gas dengan minyak mentah, gas yang dipisahkan terutama gas :
   a. Metan dan Ethane
   b. Ethane dan propane
   c. Propane dan Buthane
   d. Buthane dan pentane

5. Air didalam Minyak Mentah perlu dikurangi karena air akan berpengaruh didalam proses pengolahan minyak mentah yaitu :
   a. Korosif
   b. Menimbulkan tekanan tinggi
   c. Mengurangi jumlah produk
   d. Emulsi

Lembar Jawaban :

a. a.
   b.
   c.
   d.

b. a.
   b.
   c.
   d.

c. a.
   b.
   c.
   d.

d. a.

b.

c.

d.

e. a.

b.

c.

d.

BAB. III
PROSES DISTILASI

A. UMUM

Proses distilasi adalah proses pemisahan berdasarkan perbedaan titik didih dari masing-masing komponen didalam campuran, makin besar perbedaan titik didih dari komponen-komponennya akan didapatkan kemurnian hasil pemisahan makin tinggi.

Didalam proses pengolahan minyak bumi ada 3 macam distilasi yang dikenal yaitu :

1. Distilasi Atmospherik
2. Distilasi Vakum
3. Distilasi Bertekanan (Distilasi *Light End).*

B. PROSES DISTILASI ATMOSPHERIK.

Proses distilasi atmospheric adalah suatu proses pengolahan minyak mentah (crude oil) menjadi produk-produk yang setengah jadi maupun produk jadi. Proses ini adalah suatu proses awal (primeri proses) dimana minyak bumi dalam hal ini crude oil dipisahkan berdasarkan perbedaan titik didih dari suatu komponen didalam suatu campuran. Distilasi Atmospheric adalah proses pemisahan minyak bumi secara fisis dengan mengggunakan perbedaan titik didih. Karena crude oil adalah campuran dari komponen-komponen yang sangat komplek dan pemisahan berdasarkan fraksi-fraksinya sehingga distilasi ini pemisahan dengan berdasarkan trayek titik didihnya (jarak didih). Tekanan kerja dari distilasi atmospheric pada tekanan atmosfir yaitu tekanan operasi antara 1 atmosfir sampai dengan 1,5 atmosfir.

Dalam proses distilasi atmospheric akan didapatkan hasil sebagai berikut :

- Gas

- Light Naphtha
- Heavy Naphtha
- Kerosine
- Solar dan Residue

1. Proses Alir.

Crude oil setelah di proses di Desalter untuk dihilangkan kandungan garamnya atau dari tangki kemudian dipompa untuk menuju dapur/furnace. Sebelum masuk furnace dipanaskan pendahuluan di Heat Exchanger (HE) ± 270^{o}F supaya tidak terjadi pemanasan mendadak di furnace. Dari HE kemudian crude oil masuk furnace untuk dipanaskan sampai temperatur yang diinginkan ± 350^{o}C, kemudian masuk ke menara fraksinasi. Di furnace fraksi-fraksi gas, bensin, kerosine dan solar akan menguap tetapi fraksi-fraksi ini belum mengalami pemisahan. Kemudian crude oil masuk ke kolom fraksinasi ke dalam flash zone (daerah penguapan), di sini terjadilah pemisahan antara fraksi uap dan fraksi cair.

Uap yang terdiri dari gas, bensin, kerosin dan solar di flash zone akan naik ke menara fraksinasi sedangkan fraksi cair yang berupa residu akan turun ke bottom kolom yang biasa disebut product bottom.

Residu dari bottom kolom kemudian dipompa masuk ke HE untuk didinginkan kemudian masuk cooler untuk mendapatkan pendinginan lebih lanjut kemudian dimasukkan kedalam tangki timbun.

Fraksi uap dari flash zone yang naik menuju ke puncak menara akan melewati tray-tray sehingga akan terjadi kontak antara uap yang naik dengan cairan yang ada pada tray. Karena terjadi kontak dengan cairan tersebut, maka uap yang mempunyai titik didih yang sama dengan titik didih liquid di tray akan mengembun.

Dari hasil pengembunan di tray dikeluarkan melewati draw off yang kemudian sebagai hasil samping (side stream). Hasil-hasil dari side stream yang paling bawah adalah fraksi berat (solar), kemudian diatasnya kerosine, bensin dan produk yang paling atas adalah bensin dan gas yang biasanya disebut top produk.

Produk samping (side stream) kemudian dimasukkan ke dalam stripper untuk dipisahkan fraksi ringannya yang masih terikut pada produk tersebut dengan dibantu steam stripping kemudian dari stripper dimasukkan kedalam cooler untuk didinginkan baru kemudian dimasukkan kedalam tangki timbun.

Produk paling atas (top product) kemudian dimasukkan kedalam condensor untuk diembunkan kemudian ditampung di accumulator. Di accumulator akan terpisah antara gas yang tidak dapat mencair naik ke accumulator kemudian dapat diproses lebih lanjut di LPG Plant.

Sedangkan cairan yang tertampung di accumulator kemudian sebagian di tampung ke tangki timbun sebagian ada yang digunakan untuk reflux. Reflux ini dimaksudkan untuk mengatur suhu cairan tray di top kolom agar terjaga tetap sesuai dengan yang dikehendaki.

Hasil pengolahan distilasi atmospheric ini adalah sebagai intermediate product (produk sementara) karena produk-produknya belum memenuhi spesifikasi pemakaiannya sehingga perlu untuk diolah lebih lanjut di secundary process.

2. Seksi-Seksi.

Bagian-bagian yang ada dalam proses pengolahan Distilasi Atmospheris terdiri dari beberapa seksi antara lain :

a. Heat Pick Up Suction (pemanfaatan panas)

Seksi ini memberikan sumber panas yang berasal dari produk-produk untuk memanaskan pendahuluan crude oil dengan harapan untuk tidak terjadi pemanasan mendadak dan juga penghematan energi panas.

Panas ini berasal dari produk side stream maupun produk bottom, diharapkan panas mencapai se maksimum mungkin.

b. Furnace (Dapur)

Dapur merupakan ruang bakar dimana hasil pembakaran memberikan panas dan panas ini akan digunakan untuk pemanasan crude oil.

Beberapa type dapur dapat digunakan misal : box, cabin, circular dll).

Sedangkan didalam dapur terdapat 2 seksi pemanasan yaitu :

- Seksi Radiasi
- Seksi Konveksi

Sedangkan fungsi dapur adalah untuk memanaskan crude oil tetapi disini belum terjadi penguapan.

c. Kolom Fraksinasi.

Kolom fraksinasi ini berfungsi untuk pemisahan fraksi-fraksi minyak bumi.

Crude oil setelah melalui furnace dimasukkan dalam fraksinasi melalui seksi flash zone diharapkan temperatur di flash zone sama dengan temperatur waktu keluar dari dapur yaitu max 370^oC (tergantung jenis crudenya).

Didaerah flash zone akan terjadi pemisahan yakni cair turun kebawah sedangkan uapnya naik keatas. Didalam kolom dilengkapi dengan tray yang jumlahnya tergantung pada crude yang di olah dan ukuran tower. Adapun fungsi plate ini adalah bertujuan untuk pemisahan lebih tajam (sempurna).

Seksi fraksinasi ada 2 yaitu :

1). Seksi Rectifiying terdiri dari :

- Overhead Product
- Side Stream

a) Over Head Product.

Fraksi ringan dari pada minyak bumi akan tetap bersifat sebagai uap dan keluar dari puncak kolom sebagai over head product. Uap-uap ini kemudian dapat dicairkan dengan pengembunan melalui condensor dan gas yang tidak mencair akan keluar dari tangki sebagai gas kilang, sedangkan uap yang mencair kemudian dipisahkan kandungan airnya. Sedangkan sebagian produk ini dikembalikan ke tower sebagai reflux.

Fase uap yang mencair karena adanya plate-plate ini akan memberikan hasil dari hasil samping (side stream).

b). Side Stream.

- Produk Naphtha.

Produk ini akan dihasilkan pada hasil samping yang mana karena banyak pengembunan pada plate-plate, pada tray-tray dibawah tray puncak.

- Produk Kerosine.

  Produk Kerosine merupakan produk samping juga yang dihasilkan ditray-tray dibawah tray naphtha, hal ini disebabkan karena boilling ringnya lebih tinggi dari pada Naphtha.

- Produk Solar/Gasoil.

  Produk solar/gasoil merupakan produk paling berat dari hasil kondensasi crude oil yang masuk ke flash zone.

  Sehingga mempunyai boilling range yang paling tinggi dari fraksi uap.

2). Seksi Stripping : Bottom product

Bottom product merupakan produk cairan (tak teruapkan dalam dapur) sehingga jelas botom product ini mempunyai boilling range paling tinggi dari fraksi-fraksi minyak bumi. Kerap kali bottom product ini terkontaminasi oleh product yang ringan karena kondisi operasi.

Maka untuk menghilangkan kontaminasi-kontaminas ini dapat dilakukan dengan penguapan kembali melalui reboiler.

3). Produk Samping.

Pada umumnya produk-produk samping yang diinginkan untuk disempurnakan karena adanya kontaminan-kontaminan. Penyempurnaan produk samping ini dalam toping unit dilakukan dalam stripper.

d. Seksi Stabilizer.

Apabila produk-produk masih dalam keadaan tidak stabil karena perubahan kondisi misal suhu maka produk ini harus distabilkan melalui alat yang disebut stabilizer. Proses ini dilakukan dengan pemanasan sehingga terjadi penguapan

fraksi ringan, pemisahan uap dan cairan dilakukan didalam kolom stabilizer yang juga sering dilengkapi dengan tray.

Fraksi ringan yang berupa uap akan keluar melalui puncak stabilizer yang selanjutnya akan diembunkan melalui kondensor.

e. Seksi Splitter.

Apabila produk-produk yang sudah stabil ingin kita pisahkan menjadi 2 (dua) yaitu fraksi ringan atau light dan fraksi berat atau heavy, maka hal ini harus dilakukan dalam alat disebut splitter.

3. Peralatan Utama.

Didalam proses distilasi atmopheric peralatan-peralatan yang digunakan cukup banyak, sehingga perlu dikenal peralatan-peralatan utamanya antara lain :

a. Pompa.

Pompa digunakan untuk memindahkan feed maupun produk dari tangki ke tangki maupun dari tangki ke peralatan proses lainnya atau sebaliknya.

Pompa mempunyai bermacam-macam jenisnya misalkan pompa centrifugal, pompa piston dan lain-lainnya.

b. Heat Exchanger.

Heat Exchanger atau alat penukar panas yang berfungsi untuk berlangsungnya proses perpindahan panas antara fluida satu ke fluida lainnya atau dari fluida panas ke fluida yang lebih dingin yang saling mempunyai berkepentingan.

Atau sering juga dikatakan Heat Axchanger adalah perpindahan panas antara umpan dengan produk sebagai media pemanasnya.

Sebagai contoh adalah crude oil dengan residu, dimana crude oil membutuhkan panas sedangkan residu perlu untuk melepaskan panas. Dengan demikian melalui pertukaran panas ini dapat dimanfaatkan panas yang seharusnya dibuang dan apabila ditinjau dari segi ekonomi hal tersebut ini akan memberikan penghematan biaya operasi dari segi pemanasan dan pendinginan.

c. Furnace / Dapur.

Furnace disini yang dimaksud adalah berfungsi sebagai tempat mentransfer panas yang diperoleh dari hasil pembakaran bahan bakar. Didalam dapur terdapat pipa-pipa yang dipanaskan dengan tersusun sedemikian rupa sehingga proses pemindahan panas dapat berlangsung sebaik mungkin. Minyak yang dialirkan melalui pipa-pipa tersebut akan menerima panas dari hasil pembakaran didalam dapur hingga suhunya mencapai 300°C - 370°C tergantung dari jenis crude oilnya, yang kemudian masuk kedalam kolom distilasi untuk dipisahkan komponen-komponennya.

d. Kolom Distilasi.

Kolom distilasi adalah bejana berbentuk silinder yang terbuat dari bahan baja dimana didalamnya dilengkapi dengan alat kontak (tray) yang berfungsi untuk memisahkan komponen-komponen campuran larutan. Didalam kolom tersebut dilengkapi dengan sambungan-sambungan untuk saluran umpan, hasil samping reflux, reboiler, produk puncak dan produk botom dan steam stripping.

e. Kolom Stripper.

Kolom Stripper bentuk dan konstruksinya seperti kolom distilasi, hanya pada umumnya ukurannya lebih kecil. Peralatan ini berfungsi untuk menajamkan pemisahan komponen-komponen dengan cara mengusir atau melucuti fraksi-fraksi yang lebih ringan didalam produk yang dikehendaki.

Prosesnya adalah penguapan biasa, yang secara umum untuk membantu penguapan fraksi ringan tersebut dengan dibantu injeksi steam ada juga yang ditambah dengan reboiler.

f. Condensor.

Hasil puncak kolom yang berupa uap tidak dapat ditampung dalam bentuk demikian rupa, oleh karena perlu untuk diembunkan sehingga bentuknya berubah menjadi cairan/condensat. Untuk mengubah uap menjadi cairan/condensat tersebut dilewatkan condensor agar terjadi pengembunan dengan media pendinginnya biasanya adalah air.

Panas yang diserap didalam condensor sebagaimana panas pengembunannya (untuk merubah fase uap menjadi fase cair) dalam hal ini setara dengan panas

latennya. Secara teoritis penyerapan panas didalam condensor tanpa diikuti dengan perubahan suhu.

g. Cooler.

Bentuk dan konstruksi cooler seperti halnya pada condensor, hanya fungsinya yang berbeda. Cooler berfungsi sebagai peralatan untuk mendinginkan produk yang masih panas yang mempunyai suhu tinggi yang tidak diijinkan untuk disimpan didalam tangki. Jika condensor berfungsi sebagai pengubah fase dari uap menjadi bentuk cair, maka cooler lain halnya, yaitu hanya sebagai penurunan suhu hingga mendekati suhu sekitarnya atau suhu yang aman.

Jika didalam condensor yang diserap adalah panas latent, sedangkan untuk cooler yang diserap adalah panas sensible, yaitu panas untuk perubahan suhu tanpa diikuti perubahan fase.

h. Separator.

Sesuai dengan namanya, peralatan ini berfungsi untuk memisahkan dua zat yang saling tidak melarut, misalnya gas dengan cairan, minyak dengan air dan sebagainya. Prinsip pemisahannya adalah berdasarkan pada perbedaan densitas antara kedua fluida yang akan dipisahkan. Semakin besar perbedaan densitas antara dua zat tersebut akan semakin baik/mudah dalam pemisahannya.

i. Perpipaan.

Perpipaan adalah suatu sistim jaringan pipa yang menghubungkan dari peralatan satu dengan peralatan lainnya. Pipa berfungsi sebagai alat penyaluran/ mengalirkan cairan atau gas. Pipa dibuat dari bermacam-macam jenis bahan misalkan dari baja, karet, PVC dan lain-lain tergantung dari keperluannya.

Untuk proses pengolahan minyak pipa yang digunakan biasanya jenis baja dengan paduan carbon.

j. Instrumentasi

Instrumentasi adalah suatu alat kontrol yang digunakan didalam proses pengolahan minyak agar proses dapat terkendali dan aman sehingga apa yang diharapkan dalam proses pengolahan dapat tercapai.

Contoh yang dikontrol antara lain flow, temperatur, tekanan, level dan lain-lainya.

4. Variabel Proses.

Variable proses merupakan faktor-faktor (variable-variable) yang mempengaruhi terjadinya proses itu. Pengaturan variable proses amatlah penting karena untuk mendapatkan kualitas maupun kuantitas produk yang dikehendaki. Perubahan variable proses akan mengakibatkan penyimpangan yang menyeluruh terhadap kualitas maupun kuantitas produk. Oleh karena itu kontrol terhadap kualitas produk dilaboratorium sangat penting karena untuk mengetahui apakah ada penyimpangan-penyimpanagn dari variable proses.

Variable proses yang pokok yang perlu untuk dikendalikan secara cermat didalam proses distilasi atmosferik adalah :

Suhu.

Tekanan

Flow rate

Level.

a. Temperatur/Suhu.

Suhu merupakan dasar dari pemisahan di dalam distilasi atmosferik, suhu harus dicapai pada keadaan tertentu untuk memperoleh fraksi-fraksi yang dikehendaki. Pengaruh suhu di dalam suatu proses distilasi merupakan faktor yang sangat menentukan, karena pada proses ini terjadi pemisahan atas komponen-komponen campuran berdasarkan titik didihnya.

Sebagai contoh suhu di dapur harus dicapai untuk menyelesaikan tugas pemanasan dan penguapan sehingga suhu itu memenuhi suhu di flash zone. Apabila suhu terlalu tinggi maka didalam dapur akan terjadi cracking (merengkah) didalam tube dapur kemudian dapat berkelanjutan pembentukan coke (coking) didalam tube yang efeknya dapat menghambat transfer panas dan bahkan akan merusak pipa dapur karena terjadi over heating kemungkinan pipa bengkok atau akan berakibat pipa pecah.

Pengaruh suhu operasi terlalu tinggi akan berpengaruh pada beban reflux besar, beban condensor. Dengan suhu terlalu tinggi pengaruh terhadap produk, jumlah gas besar, FBP produk akan naik, IBP produk bottom produk naik dan warna produk akan jelek.

Apabila suhu terlalu rendah reflux yang diperlukan sedikit dan pemisahan tidak tajam.

b. Tekanan.

Pada distilasi atmosferik penurunan tekanan tidak begitu nampak pengaruhnya dibandingkan dengan distilasi vakum maupun distilasi bertekanan.

Pengaruh tekanan didalam kolom fraksinasi terlalu tinggi, memberikan penguapan yang tidak sempurna sehingga akan mengakibatkan tidak sempurnanya fraksinasi didalam kolom dapat dilihat pada hasil pemeriksaan laboratorium bahwa FBP produk akan turun dan IBP produk bottom akan turun.

Dengan tidak sempurnanya penguapan, akan mengakibatkan fraksi ringan akan tercampur dengan fraksi beratnya ini berarti pemisahan tidak tajam.

Pada tekanan lebih rendah penguapan akan lebih cepat sehingga fraksi ringannya akan kemasukan fraksi berat.

c. Flow Rate.

Flow rate dari umpan pada umumnya sudah ditentukan dari desain, kemungkinan suatu proses terjadi operasi dengan flow rate umpan berbeda dengan perencanaan.

Biasanya pengaruh flow rate berpengaruh terhadap tingginya permukaan cairan (level) di dalam kolom fraksinasi ataupun stripper.

Jika aliran / flow rate terlalu besar akan menambah beban dapur sehingga kebutuhan bahan bakar lebih banyak karena untuk memanaskan umpan yang lebih besar. Pengaruh lain dengan naiknya flow rate terhadap kolom, level botom kolom naik dan level bottom stripper naik karena semakin besar jumlah produknya. Kalau kenaikan flow rate terlalu besar kemungkinan akan terjadi

floading di kolom karena terlalu besar alirannya sehingga akan mengakibatkan pemisahan tidak sempurna/tajam. Terhadap produk samping (side stream) pengaruhnya adalah terhadap titik didih awal, titik didih akhir dan flash pointnya produk tersebut. Perubahan aliran juga mempengaruhi kestabilan temperatur, hal tersebut dapat dilihat pada aliran feed masuk ke dapur. Bila terlalu rendah alirannya sejumlah panas yang diterima oleh crude oil didalam tube akan menaikkan suhu yang cukup tinggi karena jumlah panas yang tidak sebanding dengan jumlah aliran crude yang dipanasi sehingga untuk aliran yang rendah akan menerima panas yang berlebihan. Jika peristiwa ini berlangsung dalam kurun waktu yang cukup lama dapat menimbulkan efek sampingan yaitu terjadinya perengkahan yang kemudian berlanjut terjadi pembentukan coke.

Terbentuknya coke mengahalangi transfer panas sehingga membentuk pemanasan setempat (hot spot) yang selanjutnya panas yang berlebihan (over heating), bengkoknya tube (tube bending), bergesernya tube (tube sagging) yang semuanya itu dapat menimbulkan kerusakan fatal bahkan kebocoran dan kebakaran.

d. Level.

Tinggi rendahnya permukaan cairan didalam kolom fraksinasi akan mempengaruhi keadaan cairan pada tiap-tiap tray. Bila permukaan cairan pada down comer suatu tray terlalu tinggi, maka hal ini akan menimbulkan peristiwa banjir (floading), cairan akan meluap dan tumpah ke tray dibawahnya, dan mengakibatkan produk pada tray dibawahnya akan terkontaminasi oleh fraksi ringan dan mutunya rusak (off spec).

Demikian pula bila permukaan cairan pada dasar kolom terlalu tinggi maka akan menimbulkan kemungkinan produk pada tray diatasnya akan menjadi off spec karena kemasukan fraksi berat. Bila permukaan cairan terlalu rendah di dalam tray kemungkinan uap tidak mampu menembus cairan sehingga fraksi ringan akan tercampur pada fraksi berat sehingga IBP produk turun dan produk menjadi off

spec. Untuk menjaga kesetabilan level (permukaan cairan) pada dasar kolom biasanya digunakan sistim kontrol yang bekerja secara automatic.

5. Produk-Produk.

Produk-produk dari Pengolahan Distilasi Atmospheric dari minyak bumi (crude oil) adalah sebagai berikut :

Tabel : 3 - 1
Contoh produk-produk dari pengolahan minyak bumi (crude oil)

Fraksi	Boilling Range ^{o}C	% Volume
Gas	-	0,02
LPG	-	2,50
Light Naphtha	45 - 80	7
Heavy Naphtha	90 - 150	16
Kerosine	160 - 240	21
Light Gasoil	250 - 270	11
Heavy Gasoil	280 - 350	12
Residue	> 350	sisanya

Spesifikasi produk meliputi :

- SG
- Boilling range
- Flash Point
- Smoke Point
- Vapor Pressure

- Colour
- Viscositas
- Copper strip
- Impurities : Kandungan (S, parafin, olefin, aromatik)

6. Bahan Kimia.

Pada proses distilasi dilakukan injeksi bahan kimia untuk mencegah terjadi korosif pada peralatan proses, adapun bahan kimia yang digunakan antara lain soda api (Caustic soda), amoniak dan unicorn.

a. Injeksi Caustic soda.

Crude oil biasanya mengandung senyawa-senyawa organic seperti belerang, nitrogen, oksigen. Senyawa-senyawa ini dengan asam dapat bereaksi dan bersifat korosif apa lagi pada temperatur tinggi.

Untuk ini asam harus dicegah atau harus dinetralkan dengan penetral yaitu Caustic soda.

Contoh reaksi.

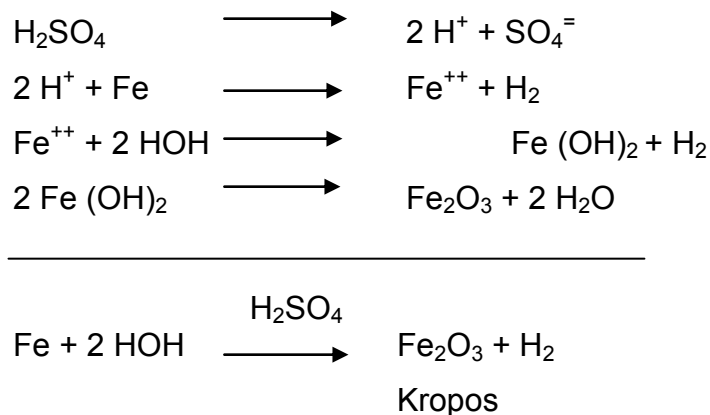
$$H_2SO_4 \longrightarrow 2\,H^+ + SO_4^=$$

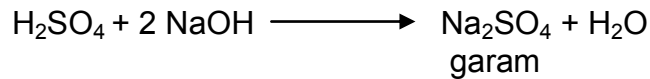
$$2\,H^+ + Fe \longrightarrow Fe^{++} + H_2$$

$$Fe^{++} + 2\,HOH \longrightarrow Fe\,(OH)_2 + H_2$$

$$2\,Fe\,(OH)_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + 2\,H_2O$$

$$Fe + 2\,HOH \xrightarrow{H_2SO_4} Fe_2O_3 + H_2$$

Kropos

Bila diinjeksi dengan NaOH maka :

$H_2SO_4 + 2\ NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2O$
garam

Sehingga tidak korosif

b. Injeksi Amoniak.

Seperti diketahui Amonia adalah zat kimia yang bersifat asam. Crude oil yang banyak mengandung garam-garam $MgCl_2$, $NaCl_2$ akan dapat mengalami hydrolisa (proses masuknya gugus hidro / air ke dalam zat).

Dari hidrolisa ini akan menghasilkan asam-asam dan asam-asam ini akan bersifat korosif.

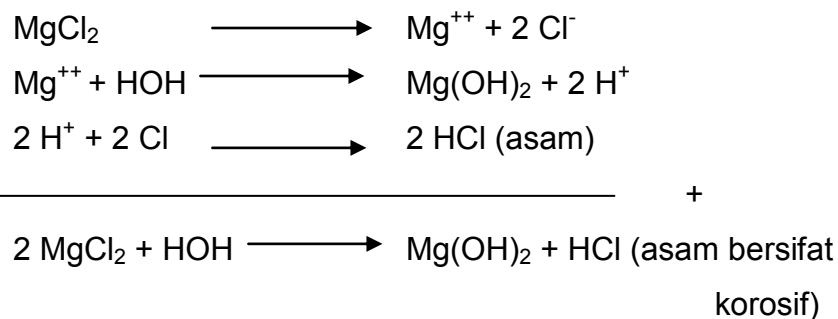
Reaksi :

$MgCl_2 \longrightarrow Mg^{++} + 2\ Cl^-$

$Mg^{++} + HOH \longrightarrow Mg(OH)_2 + 2\ H^+$

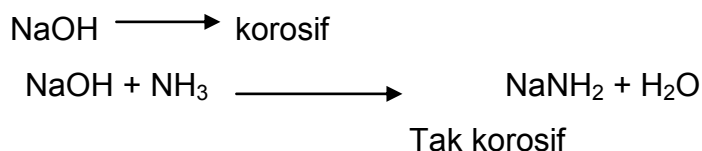
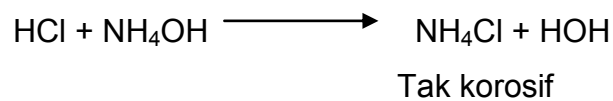
$2\ H^+ + 2\ Cl \longrightarrow 2\ HCl$ (asam)

+

$2\ MgCl_2 + HOH \longrightarrow Mg(OH)_2 + HCl$ (asam bersifat korosif)

Bila diberi Amoniak maka

$HCl + NH_4OH \longrightarrow NH_4Cl + HOH$
Tak korosif

$NaOH \longrightarrow$ korosif

$NaOH + NH_3 \longrightarrow NaNH_2 + H_2O$
Tak korosif

Amoniak digunakan kalau asamnya rendah, bila asamnya tinggi diberi NaOH dan Amoniak. Amoniak clorida yang terbentuk biasanya membentuk lapisan pada metal seperti pada condensor dan cooler.

Lapisan ini biasanya mengakibatkan berkurangnya effisiensi perpindahan panas, untuk menghilangkan lapisan ini setiap kali diperlukan pencucian. Disamping itu amoniak bisa mengatur harga P_H = keasaman.

c. Injeksi Unicor.

Injeksi bahan kimia tertentu yang dapat melindungi metal-metal terhadap kontak langsung metal itu dengan crude sehingga sifat korosif dari crude oil dapat dicegah. Zat kimia itu biasanya senyawa-senyawa amoniak dan lapisan-lapisannya disebut **"Film Amina".**

Injeksi Unicorn digunakan apa bila asam dalam crude oil sudah sangat ganas dan soda dan amoniak juga masih menggunakan.

7. Reflux.

Sebagian panas dari kolom sering harus dihilangkan, dimana ada beberapa cara telah diketemukan semuanya menyangkut kondensasi atau pendinginan beberapa produk didalam top kolom hal ini biasanya dilakukan dengan reflux.

Ada beberapa macam reflux yaitu :

a. Hot Reflux.

Hot reflux ialah reflux yang temperaturnya sama dengan temperatur top tower, secara teoritis waktu reflux masuk kedalam top tower tidak memanaskan atau mendinginkan tetapi hanya pencampuran.

b. Internal Reflux.

Internal reflux ialah reflux yang mengalir dari tray ke tray lain didalam tower, ini selalu hot reflux karena liquid dalam tower selalu dalam boiling rangenya.

c. Cold Reflux.

Cold reflux ialah reflux yang didinginkan temperatur lebih rendah dari pada temperatur top kolom. Karena untuk menghilangkan panas yang diperlukan diperlukan reflux yang lebih sedikit.

d. Intermediar Circular.

Dengan adanya perbedaan karakteristik aliran uap dan cairan antara top dan bottom kolom yang disebabkan adanya gradiant suhu, tekanan dan komposisi, maka perlu dilakukan perbaikan mengenai distribusi aliran disepanjang kolom.

8. Macam-Macam Alat Kontak.

Tray adalah suatu alat kontak antara uap dan cairan yang berupa plate yang dapat menampung suatu cairan setinggi beberapa inch. Supaya uap dapat mengalir maka tray harus mempunyai lubang-lubang berdasarkan arah aliran liquid dan vapor pada waktu kontak tray dapat digolongkan 2 type yaitu :

a. Type cross flow.

Pada type ini arah aliran liquid dan vapor pada waktu kontak tegak lurus satu sama lain.

Type ini mempunyai transfer effisiensi yang baik, pada type ini memerlukan liquid down comer untuk mengalirkan liquid dari satu tray ke tray dibawahnya.

b. Counter Flow Type.

Pada type ini liquid dan vapor kontak langsung dengan arah counter current. Vapor bergerak keatas liquid bergerak kebawah oleh karena itu type tray ini tidak memerlukan down comer.

Macam-macam tray :

a. Buble Cup

Type ini paling tua dan banyak dipakai, dapat dipakai untuk kapasitas rendah dan sedang effisiensi sedang sampai tinggi.

b. Shieve Tray

Berupa horizontal plate yang berlubang-lubang kecil yang bervariasi dari 1/8 - 1/2 inch, banyak dipakai untuk duty surface yang ada kecenderungan terbentuk deposit atau terjadi polimerisasi.

c. Run Valve tray.

Dari type ini sudah tua tapi baru dipakai sekitar 1951, merupakan vaporited tray dilengkapi dengan cover plate yang dapat bergerak vertical pada ketinggian tertentu pada setiap lubangnya.

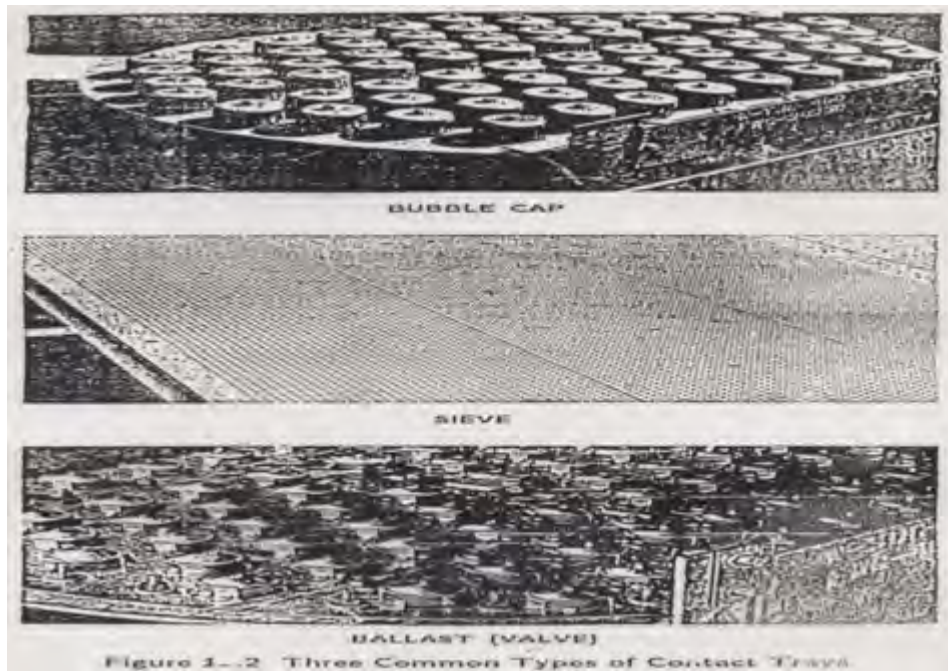
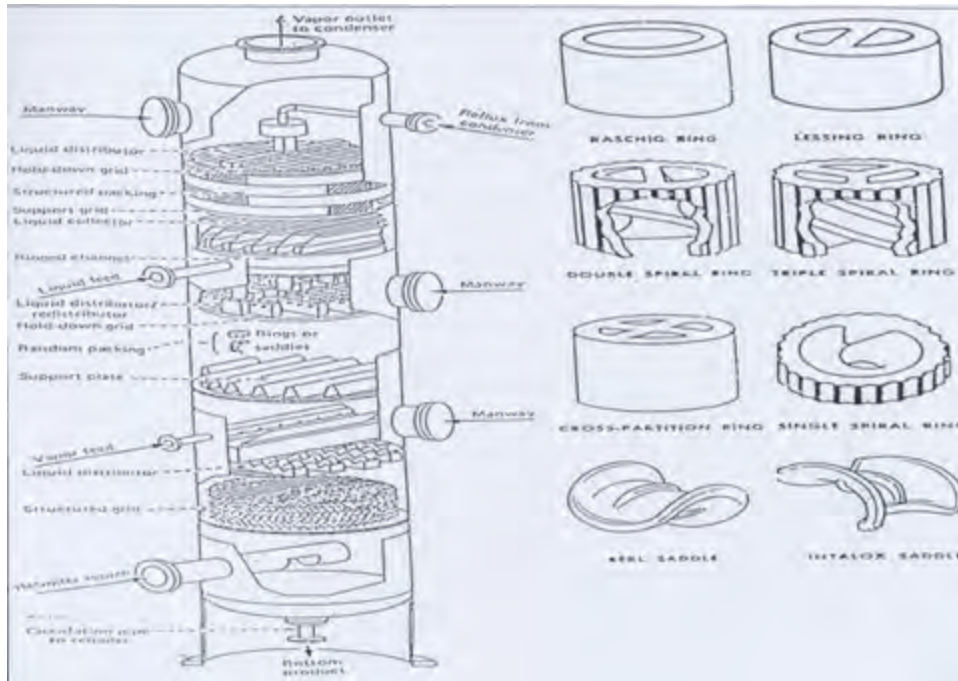
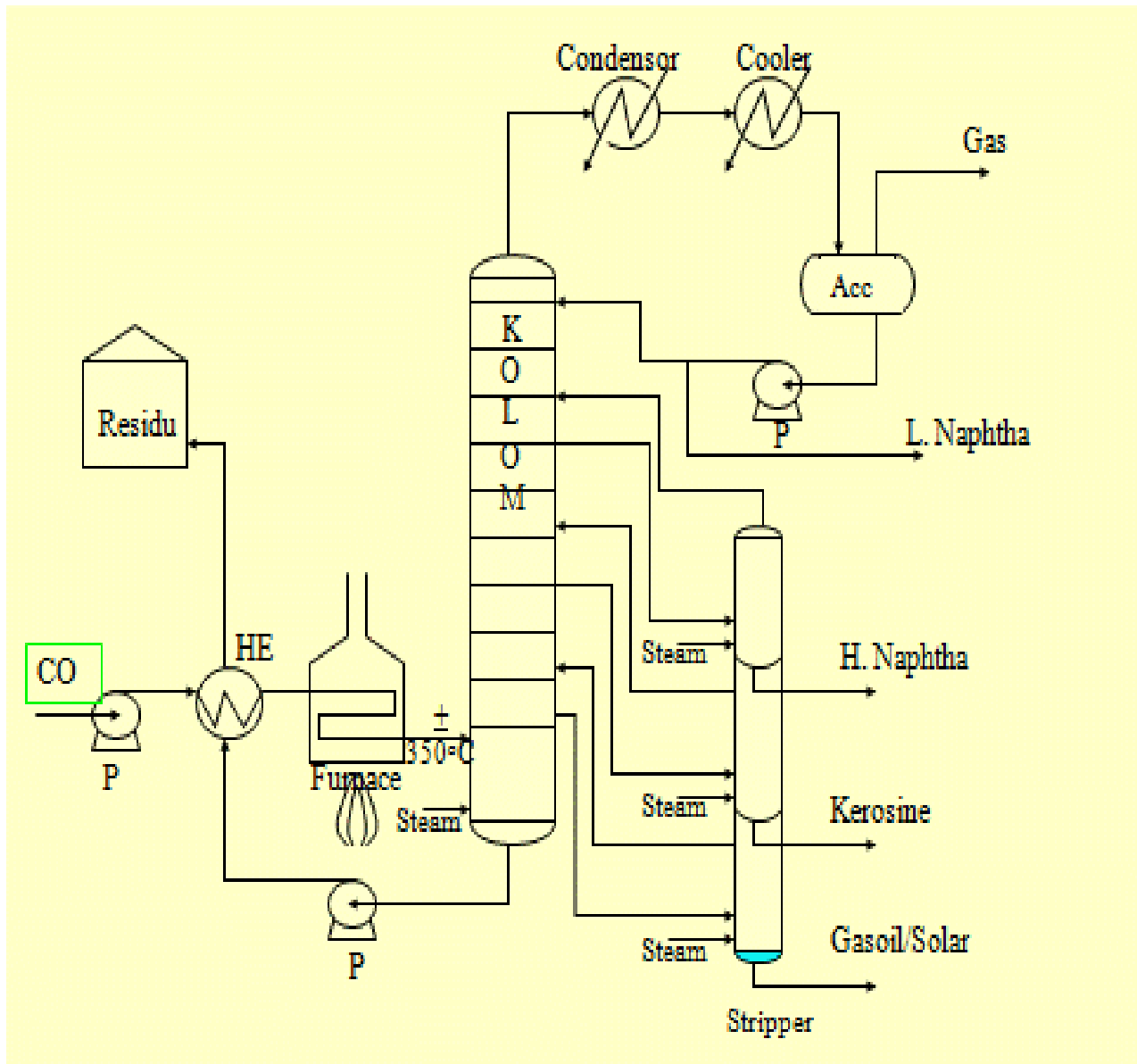
Ada 3 type valve tray yang sudah dipakai secara komersial :

- Floating valve tray : tray opening cover plate berbentuk empat persegi panjang.
- Flaxsy tray : tray opening dari plate berbentuk lingkaran yang dikenal sebagai valve tray.
- Balas tray : seperti flaxsy tray dengan double plate.
- Jet tray : suatu operated plate yang dilengkapi dengan tabung corong, effisiensi rendah (sedang).

d. Packing.

Sama halnya dengan tray packing juga merupakan suatu alat terjadinya kontak, makin kecil packing makin luas permukaan kontak yang tersedia. Paket tower banyak dipakai pada laboratorium dan pilot plant distilation.

Packing yang banyak dipakai adalah :

- Type ring.
- Type saddle.

Gambar : 3 - 1
3 Macam *Type* Tray

Gambar : 3 - 2
Type Packing

Gambar : 3 - 3
Flow Schema Crude Distilling Unit/Distilasi Atmospheric

C. PROSES DISTILASI VAKUM.

Proses distilasi vakum adalah suatu proses lanjutan dari distilai atmospheric dimana minyak bumi dipisahkan berdasarkan perbedaan titik didih dari masing-masing komponen dalam suatu campuran. Distilasi vakum ini dimaksudkan untuk memisahkan minyak yang terkandung dalam produk long residu dari distilasi atmospheric yang tidak dapat dipisahkan dalam kondisi atmospheric, karena minyak-minyak tersebut mempunyai titik didih diatas suhu crack nya sehingga dengan tekanan vakum minyak tersebut titik didihnya akan turun dan dapat dipisahkan pada suhu dibawah suhu crack dalam tekanan dibawah atmospheric (tekanan vakum).

Residue yang didapat dari distilasi atmosferik ini tidak dapat dipisahkan dengan distilasi atmosferik, apabila dipanaskan pada tekanan atmosfir akan terjadi cracking sehingga akan merusak mutu produk dan menimbulkan tar (coke) yang kemudian dapat memberikan kebuntuan pada tube dapur. Dengan cara penyulingan dibawah tekanan atmosfir atau tekanan vakum fraksi-fraksi yang terkandung didalam long residue dapat dicovery.

Prinsip ini didasarkan pada hukum fisika dimana zat cair akan mendidih dibawah titik didih normalnya apabila tekanan pada permukaan zat cair itu diperkecil atau vakum. Untuk memperkecil tekanan permukaan zat cair dipergunakan dengan alat jet ejector dan barometric condensor. Pada prinsipnya proses vakum ini tidak jauh dari proses distilasi atmosferik.

Proses distilasi vakum pada sistim vakum proses berlangsung dibawah kondisi normal $\pm$ 30 - 35 mmHg dengan tujuan untuk menurunkan titik didihnya.

Seperti halnya pada distilasi atmosferik, maka pemisahan fraksi menyangkut dua kegiatan yaitu :

1. Evaporation.
   Yaitu memanaskan cairan hingga menjadi uap.
2. Condensasi.
   Proses pengembunan uap menjadi cair kembali.

Secara umum proses distilasi vakum untuk long residue ditujukan untuk :

1. Pemisahan distilate vacum untuk menghasilkan lube base stock dan distilasi covery misal : untuk feed cracking.
2. Rate distilasi produk-produk setelah proses ekstraksi.
3. Rate distilasi produk spesial.

1. Proses Alir.

Long residue dari tangki penimbun dengan menggunakan pompa dimasukkan ke unit Hight Vacuum Unit (HVU) yang mana sebelum masuk kolom dilewatkan dulu kedalam preheater untuk mendapatkan pemanasan awal, kemudian masuk ke dapur (furnace) untuk mendapatkan pemanasan yang dikehendaki pada temperatur $\pm$ 370^{o}C.

Long residue keluar dapur dimasukkan kedalam kolom distilasi dibagian flash zone, disini akan terjadi pemisahan antara uap dan cairannya. Uap naik keatas yang terdiri dari uap distilate dan uap air dari steam stripping dan cross over steam.

Steam croos over adalah steam yang diinjeksikan kedalam umpan sebelum memasuki ke seksi readiasi didalam dapur yang berfungsi untuk mengurangi waktu tinggal feed didalam dapur. Sedangkan steam stripping dari dasar kolom untuk membantu penguapan fraksi ringan yang terikut pada fraksi beratnya.

Uap yang naik keatas akan terpisah-pisah sebagai produk :

- LVGO
- SPO
- LMO
- MMO
- Black Oil.

Adapun produk-produk diambil dari top puncak kolom adalah gas dan light oil, kemudian dari tray atas kebawah adalah LVGO, SPO, LMO, MMO dan black oil kemudian masuk ke stripper untuk dipisahkan fraksi-fraksi ringannya yang masih terikut.

Sedangkan produk bottom coloum adalah short residue dan dioleh kembali di unit Cracking atau di Unit Asphalt Plant.

2. Produk-Produk dan Kualitasnya.

Dalam proses Hight Vacuum Unit kualitas produk yang diutamakan adalah kekentalan (viscositas) disamping % yield produk. Untuk menjaga kekentalan yang diharapkan setiap produk dengan cara menaikkan reflux ke tray diatas draw offnya.

Dari distilasi vakum didapatkan hasil-hasil sebagai berikut :

a. LVGO (Light Vacum Gasoil)

LVGO yang dihasilkan dari distilasi vakum diproses secara lanjut di unit Cracking.

b. SPO (Spindel Oil).

Secara umum kekentalan dijaga antara 12,5 - 14 Cst pada 140^{o}F, diproses lebih lanjut untuk bahan baku Lube Base Stock SAE 10.

c. LMO (Light Mechine Oil).

Viscositas LMO dijaga antara 26 - 27 Cst pada 140^{o}F diproses lebih lanjut untuk bahan baku Lube Base Stock SAE 20.

d. MMO (Medium Mechine Oil).

Viscositas MMO dijaga antara 62 - 65 Cst pada 140^{o}F diproses lebih lanjut untuk bahan baku Lube Base Stock SAE 30.

e. Short Residue.

Viscositas Short Residue dijaga minimum 460 Cst pada 210^{o}F diproses lebih lanjut untuk Asphal atau coke.

Pemeriksaan kualitas produk.

a. Specifig Gravity 60/60^{o}F
b. Viscositas Kinematik
c. Viscositas Redwood I
d. Flash Point

e. Pour Point
f. Colour
g. Refractive Index
h. Water Content
i. Sulphure Content
j. Distillation ASTM D.1160

3. Variabel Proses.

Variable proses merupakan faktor-faktor (variable-variable) yang mempengaruhi terjadinya proses itu. Pengaturan variable proses amatlah penting karena untuk mendapatkan kualitas maupun kuantitas produk yang dikehendaki. Perubahan variable proses akan mengakibatkan penyimpangan yang menyeluruh terhadap kualitas maupun kuantitas produk. Oleh karena itu kontrol terhadap kualitas produk dilaboratorium sangat penting karena untuk mengetahui apakah ada penyimpangan-penyimpangan dari variable proses.

Variable proses yang pokok yang perlu untuk dikendalikan secara cermat didalam proses distilasi vakum adalah :

a. Temperatur
b. Kevakuman
c. Kualitas umpan
d. Aliran reflux

a. Temperatur.

Suhu merupakan dasar dari pemisahan di dalam distilasi vakum, suhu harus dicapai pada keadaan tertentu untuk memperoleh fraksi-fraksi yang dikehendaki.

Pengaruh suhu di dalam suatu proses distilasi merupakan faktor yang sangat menentukan, karena pada proses ini terjadi pemisahan atas komponen-komponen campuran berdasarkan titik didihnya.

Sebagai contoh suhu di dapur harus dicapai untuk menyelesaikan tugas pemanasan dan penguapan sehingga suhu itu memenuhi suhu di flash zone.

Apabila suhu terlalu rendah maka produk yang dihasilkan jumlahnya akan sedikit (penurunan yield) karena fraksi-fraksi yang teruapkan jumlahnya sedikit.

Apabila temperatur terlalu tinggi menghindari terjadi perengkahan dari umpan.

b. Kevakuman.

Pada distilasi vakum tekanan vakum dijaga konstant, bila tekanan jatuh mempengaruhi proses fraksinasi. Pada dasarnya bila tekanan makin rendah penguapan makin baik jumlah steam yang dipergunakan makin besar, bila tekanan makin tinggi penguapan tidak sempurna akibatnya fraksi berat banyak mengandung fraksi ringan. Kevakuman di Flash Zone sekitar 100 - 200 mm Hg absolute.

c. Kualitas Umpan.

High Vacuum Unit ini dirancang untuk mengolah long residue dengan kekentalan pada 100^{o}F visc. Sec RI yaitu sekitar 1800 - 2800.

Jika kekentalan residue lebih rendah akan berakibat antara lain :

1). Produk vakum gas oil berlebihan.

2). Beban dapur naik.

3). Beban pemisah naik

4). Beban jet ejector naik

d. Aliran Reflux.

Pengaturan aliran reflux disamping untuk mengatur gradient suhu dalam menara juga secara otomatis digunakan untuk mengatur kekentalan dari produk.

Menaikkan aliran reflux akan menaikkan ketajaman fraksinasi, tetapi juga akan menaikkan beban menara.

4. Peralatan Proses

Didalam proses distilasi vakum peralatan-peralatan yang digunakan antara lain:

a. Pompa.

Pompa digunakan untuk memindahkan feed maupun produk dari tangki ke tangki maupun dari tangki ke peralatan proses lainnya atau sebaliknya.

Pompa mempunyai bermacam-macam jenisnya misalkan pompa centrifugal, pompa piston dan lain-lainnya.

b. Heat Exchanger.

Heat Exchanger atau alat penukar panas yang berfungsi untuk berlangsungnya proses perpindahan panas antara fluida satu ke fluida lainnya atau dari fluida panas ke fluida yang lebih dingin yang saling mempunyai berkepentingan.

Atau sering juga dikatakan Heat Axchanger adalah perpindahan panas antara umpan dengan produk sebagai media pemanasnya.

c. Furnace / Dapur.

Furnace disini yang dimaksud adalah berfungsi sebagai tempat mentransfer panas yang diperoleh dari hasil pembakaran bahan bakar. Didalam dapur terdapat pipa-pipa yang dipanaskan dengan tersusun sedemikian rupa sehingga proses pemindahan panas dapat berlangsung sebaik mungkin. Minyak yang dialirkan melalui pipa-pipa tersebut akan menerima panas dari hasil pembakaran didalam dapur hingga suhunya yang dikehendaki.

d. Kolom Distilasi.

Kolom distilasi adalah bejana berbentuk silinder yang terbuat dari bahan baja dimana didalamnya dilengkapi dengan alat kontak (tray) yang berfungsi untuk

memisahkan komponen-komponen campuran larutan. Didalam kolom tersebut dilengkapi dengan sambungan-sambungan untuk saluran umpan, hasil samping reflux, reboiler, produk puncak dan produk botom dan steam stripping.

Kolom tersebut dilengkapi perlengkapan yang dipasang didalamnya antara lain :

1). Plate.

Plate berfungsi sebagai alat kontak antara uap dan cairan.

2). Scoupentuter.

Yaitu suatu alat yang berfungsi agar uap dan cairan dari umpan yang masuk ke menara terpisah dengan baik. Alat ini dipasang didaerah flash zone.

3). Demister wire mesh.

Alat ini berfungsi untuk mencegah terikutnya cairan berat ke fraksi yang ringan dan dipasang dibawah draw off.

4). Reflux distributor.

Reflux distributor ini fungsinya untuk penyebaran cairan yang masuk agar lebih merata dan dipasang pada reflux masuk menara.

5). Vortex breaker.

Gunanya untuk mencegah pusingan aliran, agar uap tidak ikut oleh pompa dan alat ini dipasang pada dasar menara.

e. Kolom Stripper.

Kolom Stripper bentuk dan konstruksinya seperti kolom distilasi, hanya pada umumnya ukurannya lebih kecil. Peralatan ini berfungsi untuk menajamkan pemisahan komponen-komponen dengan cara mengusir atau melucuti fraksi-fraksi yang lebih ringan didalam produk yang dikehendaki.

Prosesnya adalah penguapan biasa, yang secara umum untuk membantu penguapan fraksi ringan tersebut dengan dibantu injeksi steam ada juga yang ditambah dengan reboiler.

f. Condensor.

Hasil puncak kolom yang berupa uap tidak dapat ditampung dalam bentuk demikian rupa, oleh karena perlu untuk diembunkan sehingga bentuknya berubah menjadi cairan/condensat. Untuk mengubah uap menjadi cairan/condensat tersebut dilewatkan condensor agar terjadi pengembunan dengan media pendinginnya biasanya adalah air.

Panas yang diserap didalam condensor sebagaimana panas pengembunannya (untuk merubah fase uap menjadi fase cair) dalam hal ini setara dengan panas latennya. Secara teoritis penyerapan panas didalam condensor tanpa diikuti dengan perubahan suhu.

g. Cooler.

Bentuk dan konstruksi cooler seperti halnya pada condensor, hanya fungsinya yang berbeda. Cooler berfungsi sebagai peralatan untuk mendinginkan produk yang masih panas yang mempunyai suhu tinggi yang tidak diijinkan untuk disimpan didalam tangki. Jika condensor berfungsi sebagai pengubah fase dari uap menjadi bentuk cair, maka cooler lain halnya, yaitu hanya sebagai penurunan suhu hingga mendekati suhu sekitarnya atau suhu yang aman.

Jika didalam condensor yang diserap adalah panas latent, sedangkan untuk cooler yang diserap adalah panas sensible, yaitu panas untuk perubahan suhu tanpa diikuti perubahan fase.

h. Separator.

Sesuai dengan namanya, peralatan ini berfungsi untuk memisahkan dua zat yang saling tidak melarut, misalnya gas dengan cairan, minyak dengan air dan sebagainya. Prinsip pemisahannya adalah berdasarkan pada perbedaan densitas antara kedua fluida yang akan dipisahkan. Semakin besar perbedaan densitas antara dua zat tersebut akan semakin baik/mudah dalam pemisahannya.

i. Perpipaan.

Perpipaan adalah suatu sistim jaringan pipa yang menghubungkan dari peralatan satu dengan peralatan lainnya. Pipa berfungsi sebagai alat penyaluran/ mengalirkan cairan atau gas. Pipa dibuat dari bermacam-macam jenis bahan misalkan dari baja, karet, PVC dan lain-lain tergantung dari keperluannya.

Untuk proses pengolahan minyak pipa yang digunakan biasanya jenis baja dengan paduan carbon.

j. Instrumentasi

Instrumentasi adalah suatu alat kontrol yang digunakan didalam proses pengolahan minyak agar proses dapat terkendali dan aman sehingga apa yang diharapkan dalam proses pengolahan dapat tercapai.

Contoh yang dikontrol antara lain flow, temperatur, tekanan, level dan lain-lainya.

k. Jet Ejector.

Jet ejector adalah suatu alat untuk membuat kevakuman yang tinggi didalam HVU (Hight Vacum Unit).

Ada 2 macam ejector yang umum dioperasikan :

1. Dengan steam.
2. Dengan air yang disebut proses cair.

Ejector cair dipakai untuk membuat kevakuman yang sedang atau proses pencampuran cairan, sedangakn ejector dengan steam yang penting untuk membuat dan mempertahankan kevakuman suatu system dan dapat dilaksanakan dengan single atau multi ejector. Kadang-kadang dikombinasikan dengan suatu condensor misal Barometric condensor.

Ejector tidak mempunyai bagian yang bergerak dan beroperasi dengan pemasukan aliran udara/steam atau cairan dengan tekanan tinggi.

Hal-hal yang mempengaruhi tekanan vakum didalam Hight Vacum Unit dari suatu kolom adalah :

1. Tekanan steam pada jet ejector.
2. Flow dari cooling atau bahan-bahan ringan didalam feed.
3. Adanya kebuntuan jet orifice.
4. Kandungan air atau bahan-bahan ringan di dalam feed.

Jet ejector, mempunyai beberapa keistimewaan sehingga dipilih untuk menghasilkan kondisi vakum secara kontinyu dan ekonomis.

1. Dapat digunakan campuran uap basah, kering juga korosif.
2. Menghasilkan kevakuman yang layak yang diperlukan dalam operasi industri.
3. Tersedia dalam semua ukuran untuk keperluan semua kapasitas kecil maupun besar.
4. Effisiensi sedang sampai dengan tinggi.
5. Tidak mempunyai bagian-bagian yang bergerak sehingga maintenancenya relatif rendah.
6. Operasi cukup stabil bila korosi bukan faktor masalah.
7. Beroperasi stabil dalam ring perencanaan.
8. Biaya instalasi relatif rendah dibanding dengan pompa vakum.
9. Operasinya sederhana.

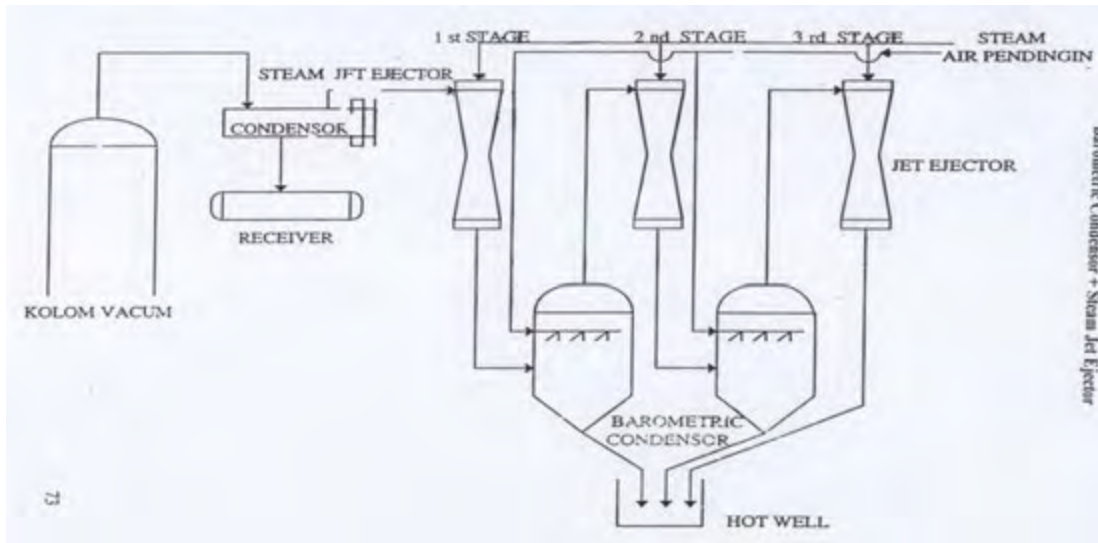
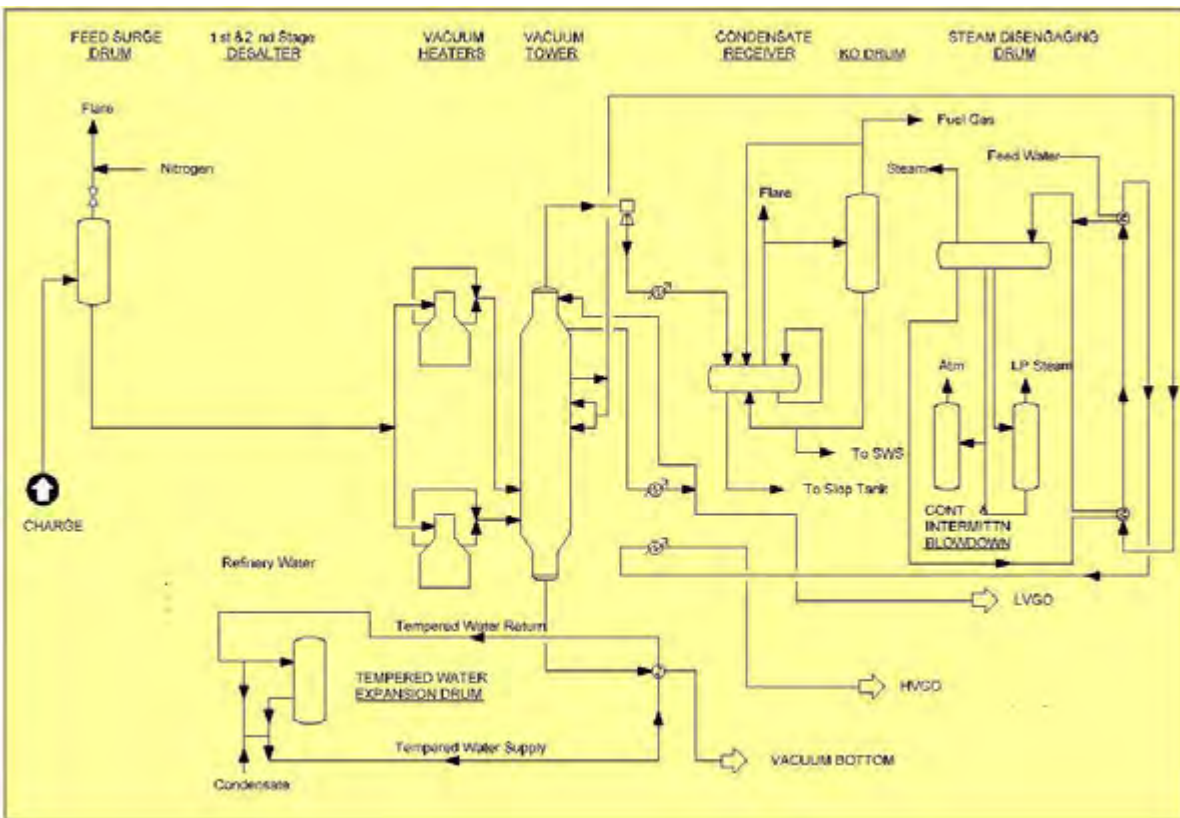
Fungsi Jet Ejector.

Dengan steam sebagai daya penggeraknya, disini tenaga potensial dari steam dirubah menjadi tenaga kinetik sehingga terjadi kevakuman didalam ruangan.

Jika kevakuman dirasa kurang maka dapat dilaksanakan dengan kombinasi dengan Barometric Condensor.

Fungsi Barometric Condensor.

Mengkondensasikan steam dan uap hydrocarbon yang keluar dari ejector sehingga volume minyak kecil sehingga menimbulkan kevakuman. Air yang digunakan untuk pendingin dan kondensor yang terjadi ditampung pada suatu

bak atau vesel. Tinggi air dalam pipa barometric condensor harus mempunyai tekanan lebih besar dari tekanan 1 atm min 10,34 m

Gambar : 3 - 4
Alat Pembangkit Vakum

Gambar : 3 - 5

Flow Schema Distilasi Vakum

D. PROSES DISTILASI BERTEKANAN (LIGHT END).

Yang dimaksud dengan istilah Refinery light end adalah hasil-hasil fraksi ringan antara lain : methan, ethane, propane, propylene, butene, buthylene, pentane, hexane, heptane dan oktan yang dihasilkan dari crude distiller maupun dari cracking dan reforming. Pada masa-masa permulaan pengolahan minyak mentah maka hasil utama yang dipentingkan adalah kerosine kemudian gasoline.
Pada waktu itu light end merupakan bahan buangan yang dibakar begitu saja, dengan perkembangan-perkembangan teknologi minyak bumi maka kemudian dihasilkan cara-cara untuk mengolah light end untuk kemudian dihasilkan bahan minyak yang berguna.
Dari light end ini dihasilkan :

1. Refinery gas : untuk bahan bakar dapur kilang.
2. Propane cair : untuk refrigerant dikilang dan untuk mesin las/ potong
3. Butane cair (LPG) : untuk bahan bakar kompor, korek api dan untuk pengelasan potong.
4. Polymer : untuk bahan pencampur motor gasoline.
5. Alkylate : componen bahan bakar kapal terbang (Avigas).
6. Olefine : untuk petro chemical feed stock.

Proses Light End meliputi :

1. Physical separation process.
   Pressure distillation dan Absorbtion (light end fractionation).
2. Conversion process.
   Polymerization, Alkylation dan Isomerization.

1. Bagian-Bagian Unit Light End.

Fraksinasi light end adalah memisahkan light end menjadi komponen-komponennya, sebagian merupakan hasil jadi (finished product) dan sebagian merupakan feed stock untuk conversion process.

Process yang dipakai adalah Absorbtion dan Pressure Distillation sehingga untuk melaksanakan proses diperlukan tekanan lebih dari 1 atmosphere. Perhitungan-perhitungan dan teori tentang distillation bertekanan dan Absorbsi dipakai untuk desain dari light end fractionation unit disamping juga dipakai untuk analisa performance dari light end fractionation unit.

Suatu Light End Fractination Unit umumnya terdiri dari :

a. Gas compression unit.
b. Absorber kolom (Absorber buthimer column).
c. Depropanizer column.
d. Debuthanizer column.
e. Stripper column.

a. Gas Compression Unit.

Bagian unit ini menekan light end gas untuk mendapatkan tekanan tinggi yang diperlukan dalam proses Absorbsi dan Distilasi.

Gas compression unit umumnya terdiri dari :

1). Suction Compressor Knock Out Drum (suction liquid trap), yang berfungsi memisahkan heavy light end liquid yang terbawa didalam light end gas.

Equipment ini berupa cylinder vertikal, liquid harus dipisahkan untuk mencegah carry over liquid ke silinder compressor/casing compressor yang dapat memecahkan compressor pada waktu compressi liquid.

2). Liquid evaporator.

Liquid evaporator berfungsi menguapkan liquid yang masih terbawa oleh gas dari liquid trap yang masuk compressor.

Equipment ini berupa shell/tube exchanger dengan steam sebagai medium pemanas atau berupa spiral coil heater.

3). Kompressor.

Kompressor berfungsi menekan gas sampai tekanan yang diperlukan. Umumnya dipakai compressor reciprocating ataupun compressor centrifugal. Driver compressor dapat berupa : motor listrik, gas engine dan gas turbine.

4). Gas after cooler/Comprimate cooler.

Bagian unit ini berfungsi mendinginkan gas yang telah ditekan agar dapat dipisahkan lebih lanjut.

5). Comprimate Accumulator.

Menampung cairan yang terjadi dan dipisahkan dengan gas setelah pendinginan pada comprimate cooler.

Secara singkat dapat dinyatakan bahwa gas compression unit berfungsi persiapan untuk memisahkan light end menjadi fraksi-fraksinya.

b. Absorbtion Kolom.

Unit ini memisahkan ethane dan yang lebih ringan dengan propane dan yang lebih berat, dengan mempergunakan proses absorbsi.

Dari kolom ini dihasilkan campuran ethane + methane sebagai refinery fuel gas dan campuran propane + yang lebih berat untuk dipisahkan lebih lanjut.

Ada 2 macam type Absorbtion system :

1). System Absorbsi bertekanan tinggi : 20 – 22 kg/cm^2.

Dengan system ini tak memerlukan pompa untuk transfer ke coloumn pengolahan berikutnya.

2). System bertekanan biasa : 4 – 6 kg/cm^2

Sebaliknya dari system pertama, diperlukan pompa transfer untuk melanjutkan proses ke kolom berikutnya.

Absorbtion column system umumnya terdiri dari :

1). Absorber kolom.

Dipakai tray column : buble tray type merupakan bagian utama untuk medium contact antara Absorbent dan gas yang diproses dalam proses absorbsi.

2). Reboiler

Reboiler berfungsi mengatur suhu bottom absorber agar fraksi ringan yang terbawa ke bottom product dapat diuapkan.

3). Lean Oil System

Yang berfungsi memompakan absorbent kedalam absorber column terdiri dari :

- Lean oil storage tank
- Lean oil cooler
- Lean oil pump.

c. Depropanizer Column.

Unit ini berfungsi memisahkan propane-propylene dengan butane dan yang lebih berat (C_4^+). Dari kolom ini dihasilkan propane propylene sebagai top produk dan butane + yang lebih berat sebagai bottom produk untuk diolah lebih lanjut didalam Debutanizer column.

Depropanizer column terdiri dari :

1). Fractionating Column.

Aparat ini berfungsi untuk medium contact yang berupa bubble cap tray column agar terjadi pemisahan antara propane/propylene dengan bagian yang lebih berat.

2). Reboiler.
3). Condensor.
4). Reflux Accumulator
5). Reflux pump.

d. Debuthanizer.

Bagian ini berfungsi memisahkan butane/buthylene sebagai top product dengan bagian yang lebih berat pada bottomnya yang merupakan fraksi mogas component dengan FBP 100^{o}C serta pentane, hexane, heptane dan oktan + lean oil.

Debuthanizer system terdiri dari :

1). Fractionating column.
2). Reboiler.
3). Condensor.
4). Reflux Accumulator.
5). Reflux pump.

e. Stripper.

Bagian ini memisahkan Lean Oil dengan tops.

Seperti halnya dengan Depropanizer, Debuthanizer maka stripper system terdiri dari :

1). Fractionating column.

2). Reboiler.

3). Condensor.

4). Reflux Accumulator.

5). Reflux pump.

6). Bottom cooler.

2. Variabel Proses.

Variable operasi dan pengaruhnya terhadap kualitas produk.

Dalam light fractination process, variable operasi yang mempengaruhi kualitas produk (performance unit) adalah sebagai berikut :

a. Absorber Kolom.

1). Suhu absorbsi (suhu top absorbsi).

Makin rendah suhu absorbsi makin baik absorbsinya.
Suhu yang rendah dapat dicapai dengan mendinginkan lean oil dan gas serta mempertinggi rate lean oil.

2). Suhu Bottom Absorber.

Suhu bottom harus cukup tinggi untuk menguapkan kembali fraksi ringan (methane dan ethane) yang terbawa kedalam bottom.

3). Tekanan.

Makin tinggi tekanan absorbsi makin baik. Untuk suatu system absorbsi biasanya tekanan dibuat konstant dengan pressure controller.

4). Lean Oil (Absorbent).

5). Rate.

Makin tinggi rate lean oil makin baik absorbsi, tetapi rate ini dibatasi oleh floading capacity dari absorber column.

6).Macam Absorbent.

Absorbent yang sesuai untuk absorbsi propane + yang lebih berat adalah : fraksi naphtha – kerosine yang mempunyai berat molekul 190 – 200.

Macam hydrocarbon yang terdapat didalam lean oil mempengaruhi besar absorbtion factor.

Aromatic dan olefine mempunyai faktor absorbsi yang lebih tinggi dari pada senyawa paraffine.

b. Depropanizer, Debhutanizer dan Stripper Column.

Sebagai fractionation system lainnya maka variable operasinya adalah :

1). Reflux ratio.

2). Suhu Top

3). Suhu Bottom

3. *Typical Data Light End Fractionating Unit.*

Agar didapatkan product Light End cair yang stabil maka suhu penyimpanan adalah suhu atmosphere (ambient). Tekanan yang diperlukan untuk mendapatkan phase cair dari light end product pada suhu ambient adalah tekanan tinggi antara 6 - 20 kg/cm^2.

Tabel : 3 - 2

Kondisi Operasi

Kondisi Operasi	**Suhu °C**	**Tekanan kg/cm^{2}g**
MGC : Suction compressor Discharge compressor (before cooler) Absorber Column : Feed	35 80 30 35	0,15 22 22,0

Top Bottom Lean Oil to Absorber Depropanizer : Top Bottom Debuthanizer : Top Bottom Stripper : Top Bottom	125 30 43 165 50 143 80 156	- 20,5 - - 17,0 - 6,0 - 0,7

Tabel : 3 - 3
Analisa Feed dan Produk

% Berat	Feed MGC	Liquid feed Absorber	Top Absorber	Top Depropanizer	Top Debuthanizer
Komponen					
Methane	3,0	-	24,2	-	-
Ethane	8,0	-	73,8	2,4	-
Propylene	9,6	2,1	1,0	31,3	-
Propane	23,3		0,4	66,3	12,3
Isobutane	8,8	3,5	0,6	-	44,6
N Butane	20,4	10,3	-	-	43,1
Butylene	8,2	1,9	-	-	-
Pentane	18,7	30,6	-	-	-

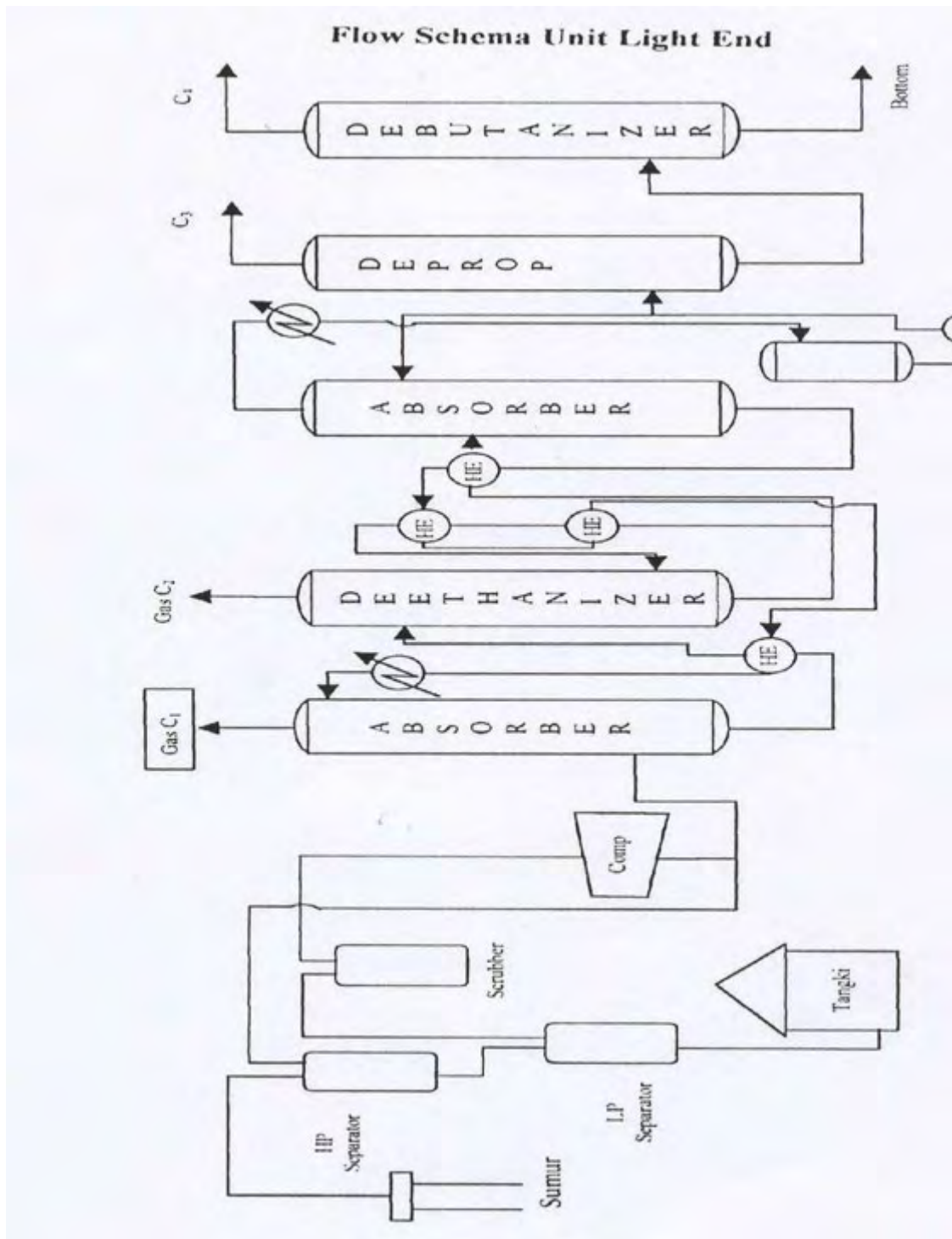
Hexane +	-	51,6	-	-	-
Specific Gravity	-	0,637	-	-	-
Rel Density	1,71	-	0,90	-	-
Analisa	Top Stripper	Lean Oil			
Specific Gravity	0,689	0,818			
Distillation					
IBP	39	146			
10 %	47	168			
20 %	50	176			
30 %	53	183			
40 %	57	190			
50 %	62	195			
60 %	71	200			
70 %	82	206			
80 %	93	212			
90 %	104	219			
EP	134	229			
RVP	11,2	-			
Flash Point	-	102			
Aromatic % wt	-	33			

4. Proses Alir.

Gas dari sumur dimasukkan kedalam HP Separator untuk dipisahkan kondensat yang terikut pada gas, kemudian kondensat tersebut dimasukkan lagi ke LP Separator untuk memisahkan gas-gas yang masih terikut dalam kondensat.

Dari LP Separator kondensat ditampung kedalam tangki penimbun, sedangkan gas yang dari LP Separator dimasukkan ke scrubber untuk dibersihkan kondensat yang masih terikut kemudian dimasukkan ke compressor untuk dinaikkan tekanan gas tersebut dan keluar kompresor digabung dengan gas yang keluar dari HP Separator untuk dimasukkan ke kolom Absorber.

Didalam kolom Absorber akan terjadi pemisahan antara gas C_1 dengan gas C_2^+ dimana gas C_1 terpisah menuju top absorber sedangkan gas C_2^+ lewat botom absorber menuju ke HE untuk dipanaskan dan masuk ke kolom Deethanizer untuk dipisahkan gas ethane dengan gas propan plus. Gas ethane lewat top kolom deethanizer dan C_3^+ lewat bawah kolom deethanizer menuju HE untuk mendapatkan pemanasan menuju ke kolom Absorber ke dua. Dari kolom Absorber gas C_3^+ dipisahkan lagi di Depropanizer untuk dipisahkan antara gas C_3 dengan yang lebih berat, dimana C_3 melewati top kolom Depropanizer sedangkan yang lebih berat lewat botom kolom, kemudian menuju ke Debuthanizer untuk dipisahkan antara C_4 dengan yang lebih berat. Produk C_4 keluar Debutanizer lewat top kolom dan yang lebih berat lewat botom kolom Debutanizer.

Flow Schema Unit Light End
DEBUTANIZER
DEPROP
ABSORBER
HE
HE
HE
DEETHANIZER
HE
ABSORBER
Gas C1
Gas C2
Bottom
Comp
Scrubber
Tangki
HP Separator
LP Separator
Sumur

Gambar : 3 - 6

Flow Schema Unit Light End

Gambar : 3 - 7

LATIHAN SOAL

Petunjuk :

a. Pilihlah jawaban yang paling benar.
b. Jawaban yang dipilih diberi tanda silang (X)
c. Apabila jawaban yang dipilih dibatalkan berilah tanda lingkaran dalam tanda silang (X) dan berilah tanda silang pada jawaban yang dipilih.
d. Apabila jawaban yang dibatalkan dipilih kembali jawaban yang dilingkari silangnya dipanjangkan dan jawaban yang disilang dilingkari (X)

LATIHAN SOAL :

1. Proses Distilasi Atmospherik adalah proses pengolahan minyak bumi dengan umpan (feed) yaitu :
   a. Crude Oil
   b. Residu
   c. Solar
   d. Salah semua

2. Hasil dari distilasi atmospheric yang paling ringan adalah :
   a. Solar
   b. Kerosine
   c. Bensin
   d. Gas

3. Dari keempat Hasil pengolahan distilasi atmospheric yang paling berat adalah :
   a. Solar
   b. Kerosine

c. Bensin

d. Gas

4. Distilasi adalah proses pemisahan berdasarkan perbedaan sifat fisika dari zat tersebut, sifat fisika yang dimaksud adalah :
   a. Titik leleh
   b. Titik lebur
   c. Titik beku
   d. Salah semua

5. Peralatan proses didalam distilasi yang fungsinya memanaskan umpan pada suhu yang dikehendaki adalah :
   a. HE
   b. Dapur / Furnace
   c. Condensor
   d. Cooler

6. Proses Distilasi Vakum adalah proses pengolahan minyak bumi dengan umpan (feed) yaitu :
   a. Crude Oil
   b. Long Residu
   c. Solar
   d. Short Residu

7. Hasil dari distilasi Vakum yang paling ringan adalah :
   a. LVGO
   b. SPO
   c. LMO
   d. MMO

8. Dari keempat Hasil pengolahan distilasi Vakum yang paling berat adalah :
   a. SPO
   b. LMO
   c. MMO
   d. LVGO

9. Distilasi adalah proses pemisahan berdasarkan perbedaan sifat fisika dari zat tersebut, sifat fisika yang dimaksud adalah :
   a. Titik leleh
   b. Titik lebur
   c. Titik beku
   d. Salah semua

10. Peralatan proses didalam distilasi vakum yang fungsinya menurunkan tekanan sehingga mencapai kondisi vakum adalah :
    a. Jet Ejector
    b. Barometric Condensor
    c. Jet Ejector dan Barometric Condensor
    d. Betul semua

11. Proses Distilasi Bertekan adalah proses pengolahan minyak bumi dengan umpan (feed) yaitu :
    a. Crude Oil

b. Residu
c. Solar
d. Gas

12. Hasil dari distilasi bertekanan yang paling ringan adalah :
    a. CH_4
    b. C_2H_6
    c. C_3H_8
    d. C_4H_{10}

13. Prinsip dari distilasi bertekanan, apabila tekanan dipermukaan zat cair dinaikkan maka titik didih zat cair tersebut akan :
    a. Tetap
    b. Naik
    c. Turun
    d. Turun bila suhunya turun.

14. Hasil top kolom depropanizer adalah :
    a. CH_4
    b. C_2H_6
    c. C_3H_8
    d. C_4H_{10}

15. Hasil dari bottom di buthanizer adalah :
    a. $C_2H_6^+$
    b. $C_3H_8^+$

c. $C_4H_{10}^+$

d. $C_5H_{12}^+$

16. Ceriterakan kembali Proses alir dari Distilasi Atmospherik menerut pengetahuanmu dan sebutkan umpan dan produk-produknya.
17. Ceriterakan cara kerja dari Jet Ejector dan Barometric Condensor yang ada pada Distilasi Vakum.
18. Jelaskan perbedaan antara tiga macam Distilasi tersebut dari jenis umpannya dan ceriterakan mengapa minyak/gas didistilasi pada tekanan tersebut.
19. Hasil dari distilasi atmospherik dapat dikatakan sebagai intermediate produk karena belum memenuhi spesifikasi bahan bakar, jelaskan menurut pengetahuan saudara
20. Jelaskan mengapa suhu keluar dapur dari distilasi atmospherik dibatasi ?
21. Jelaskan fungsi HE ?
22. Jelaskan fungsi Reflux
23. Jelaskan macam-macam alat kontak
24. Jelaskan fungsi dari Reboiler
25. Jelaskan tentang variable operasi pada ketiga unit tersebut dan apa hubungannya dengan produk dari pengolahannya.

Lembar Jawaban :

1. a.	4. a	7.a.	10. a	13. a
b.	b	b.	b	b
c.	c	c	c	c
d	d	d	d	d
2. a.	5. a	8.a.	11. a	14. a
b.	b	b.	b	b
c.	c	c	c	c

d	d	d	d	d

3. a.	6. a	9.a.	12. a	15. a
b.	b	b.	b	b
c.	c	c	c	c
d	d	d	d	d

BAB. IV
PROSES TREATING

A. UMUM.

Proses Treating adalah suatu proses yang tujuannya untuk menurunkan impurities serendah mungkin yang terkandung didalam minyak bumi.

Impurities tersebut dihilangkan antara lain :

1. Menghindari korisif terhadap peralatan.
2. Mencegah deaktifasi katalis.
3. Untuk memperbaiki mutu finis produk maupun intermediate produk.
4. Menghilangkan senyawa yang dapat mengotori udara dan air sehingga merusak kelestarian lingkungan dan membahayakan keselamatan lingkungan.
5. Menghilangkan pengaruh impurities dalam finis produk sehingga syarat-syarat spesifikasi dapat dipenuhi dan tetap terpenuhi selama produk dalam penyimpanan dan distribusi.

B. CAUSTIC TREATING.

Caustic treating merupakan treating untuk stream produk yang akan diperbaiki mutunya : warna dll. Senyawa-senyawa asam organik dan komponen sulphur seperti Naphthenic acid mercaptan akan diikat oleh soda sehingga senyawa-senyawa tersebut akan diremove dikeluarkan dari stream produk.

Jadi pada proses dengan soda ini untuk menghilangkan : carbonil sulphida, Napthenic acid dll. Pada kero dan gasolin terutama pada crude naphthenic aromatik mengandung asam-asam : napthenic dan penol.

Untuk light distilate seperti spindel oil tujuannya seperti kerosine dan gasoil.

Tujuan treating ini juga menetralkan sisa-sisa asam pada treating H_2SO_4 atau asam organik ester. Secara umum soda dapat dipakai dalam larutan NaOH, KOH, Na_2CO_3, $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$.

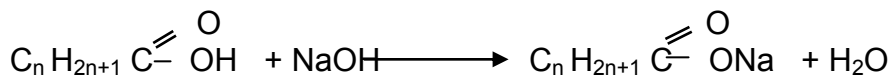
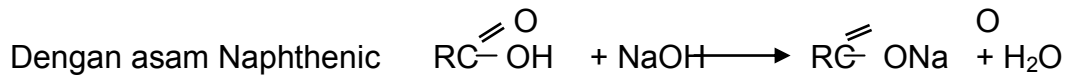
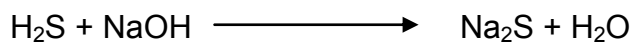
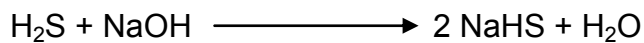
Reaksi Kimia :

$H_2S + NaOH \longrightarrow 2\ NaHS + H_2O$

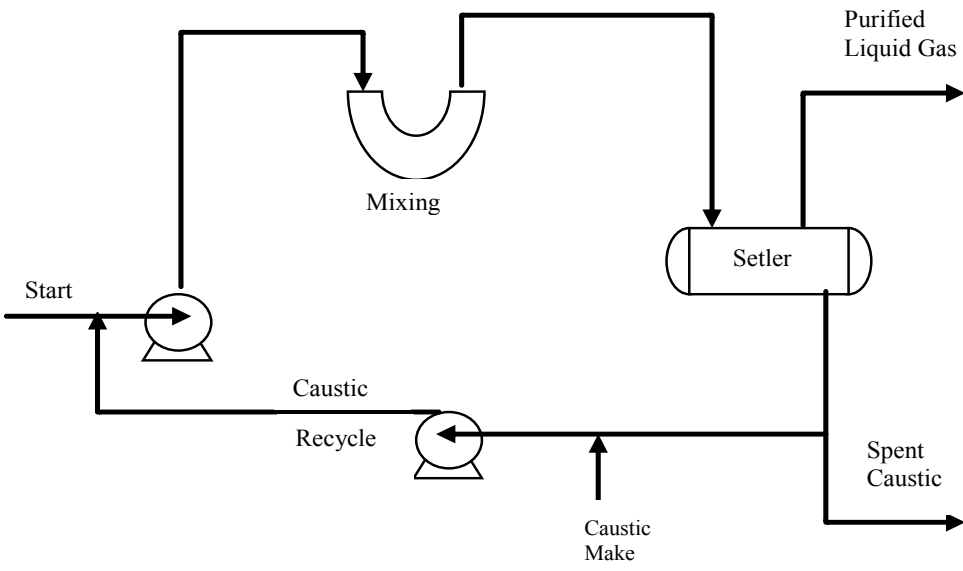
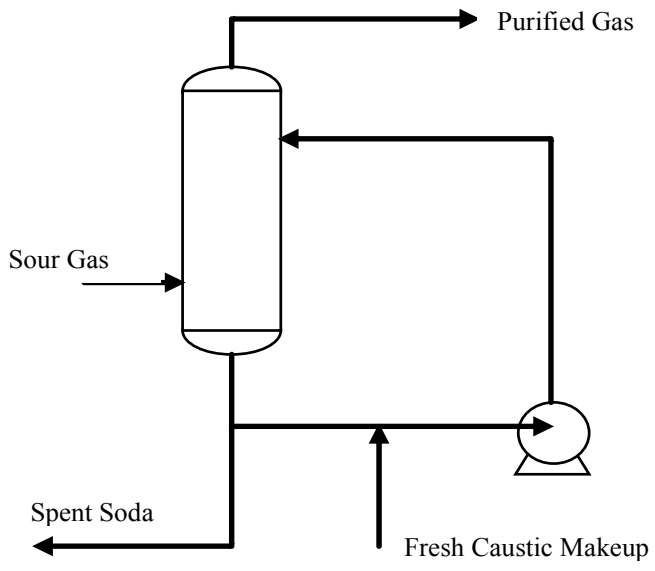
$H_2S + NaOH \longrightarrow Na_2S + H_2O$

$RSH + NaOH \longrightarrow RSNa + H_2O$

Dengan asam Naphthenic $RC(=O)-OH + NaOH \longrightarrow RC(=O)-ONa + H_2O$

$C_nH_{2n+1}C(=O)-OH + NaOH \longrightarrow C_nH_{2n+1}C(=O)-ONa + H_2O$

Untuk ini maka dapat dilihat angka asamnya (acid number) guna menghitung angka soda. Misal sebelum treating A.1 mg/100 cc, sesudah treating angka asam A.2 mg/100 cc.

Perhitungan teoritis dapat dihitung :

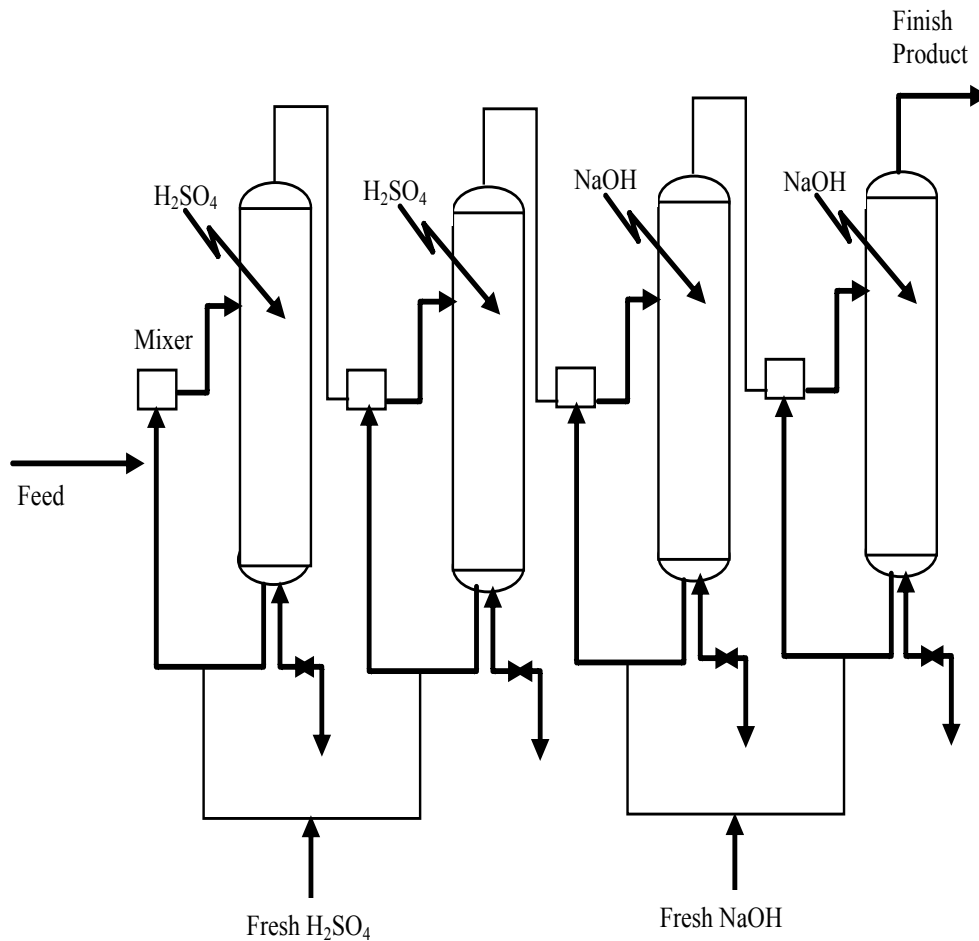
$$P = \frac{(A.1 - A.2)\ (0{,}7764)}{SG\ 60/60\ prod \times 100}$$

Gambar : 4 - 1
Caustic Washing Untuk Cairan

Gambar : 4 - 2
caustic washing untuk gas

C. ACID TREATING

Proses ini digunakan untuk mengurangi kadar sulphur, asphaltik dan memperbaiki stabilitas warna dan bau dari bermacam-macam fraksi minyak. Pada umumnya asam sulphat yang digunakan adalah asam sulphat kuat 93 – 98% atau 66^{o}BE (Beome). Untuk mengikat aromatik dan olefin hydro carbon dapat digunakan asam sulphat lemah. Kecepatan reaksi H_2SO_4 pada berbagai impurities agaknya menunjukkan sebagai berikut :

a. Senyawa N = amin, amino
b. Asphaltik
c. Olefin
d. Aromatik
e. Napthenic acid.

Reaksi Kimia.

1. Dearomatisasi menggunakan H_2SO_4 pekat misal dalam gasoline.
2. Deolefinisasi jangan memakai H_2SO_4 pekat ingat fungsi katalis pada polimerisasi dan alkylasi. Kepekatan yang dipakai H_2SO_4 85 – 90%
3. Desulphurisasi pengikatan dari H_2S dan belerang yang dibebaskan yang terbentuk larut dalam rafinat kemudian dicuci dengan NaOH dan air. Untuk RSH temperatur direndahkan agar desulphida RSSR yang terbentuk larut dalam H_2SO_4

Gambar : 4 - 3
Acid Treating

Penggunaan H_2SO_4 konsentrasi 90 – 93 % tergantung produk yang akan di treat.

Untuk solar konsentrasi 94 % temperatur 60^oC pemakaian H_2SO_4 1 – 3% lb/feed.

Untuk Naphtha membuang aromatnya konsentrasi sampai 98%.

NaOH konsentrasi 10 – 15% untuk menetralkan sisa-sisa H_2SO_4 dan untuk menghilangkan phenol. Alkyl mercaptan, sama 105rganic seperti asam naphthenik. Pemakaian soda agak berlebihan air digunakan untuk melarutkan sisa-sisa NaOH.

D. MEROX TREATING.

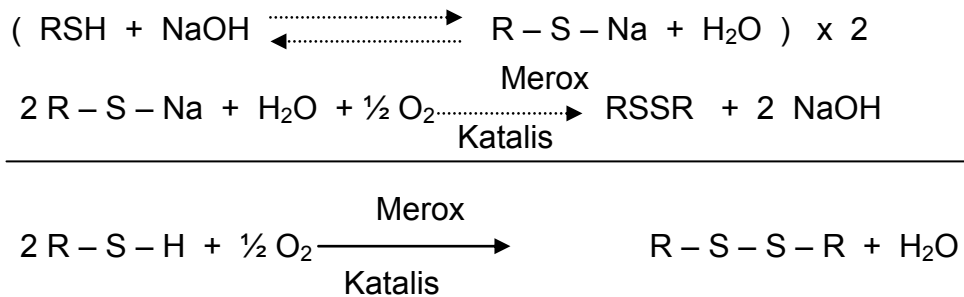
Tujuan dari proses ini untuk menurunkan kadar senyawa-senyawa merkaptan dengan cara mengkonversikannya menjadi senyawa disulphide.

Merkaptan tersebut dioksidasi dengan udara dan dibantu katalis berupa senyawa organometal.

1. **Dasar Reaksi.**

$$(RSH + NaOH \rightleftharpoons R-S-Na + H_2O) \times 2$$

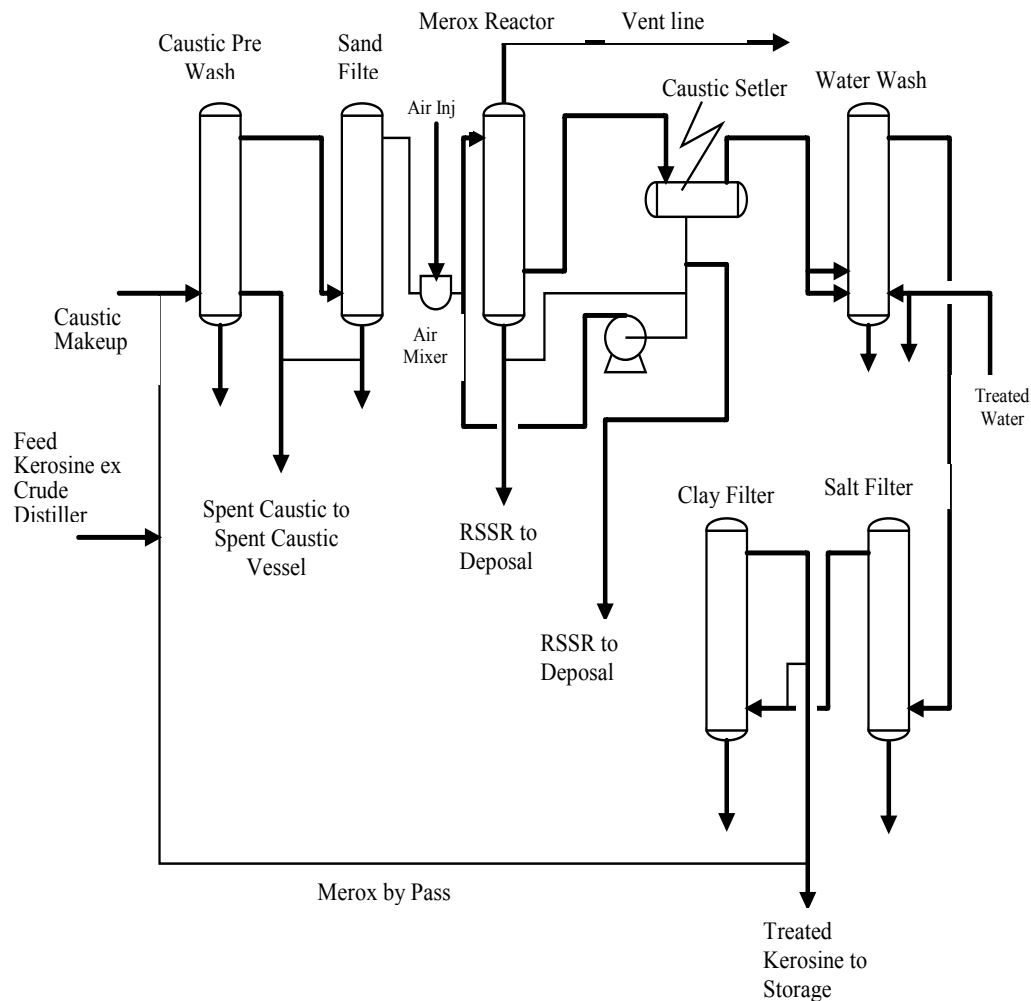
$$2\,R-S-Na + H_2O + \tfrac{1}{2}\,O_2 \xrightarrow[\text{Katalis}]{\text{Merox}} RSSR + 2\,NaOH$$

$$2\,R-S-H + \tfrac{1}{2}\,O_2 \xrightarrow[\text{Katalis}]{\text{Merox}} R-S-S-R + H_2O$$

Karena reaksi 1 adalah reaksi kesetimbangan, maka tidak mungkin mengekstrak merkaptan tersebut sampai tuntas, kecuali bila menggunakan larutan caustic soda yang sangat banyak.

2. **Uraian Proses.**

Campuran feed dengan larutan caustic dimasukkan dalam pre wash coloumn untuk melaksanakan reaksi (1) kemudian disaring (melalui saringan pasir) dari kotoran-kotoran yang berupa karat besi dan lain-lain.

Campuran cairan yang keluar dari sand filter diinjeksi dengan udara sebelum memasuki Merox Reactor dimana pada prinsipnya akan terjadi reaksi (2). Rekator effluent dialirkan kedalam caustic settler untuk memisahkan larutan caustic dari fraksi (biasanya kerosene) yang diproses.

Merox treated kerosene tersebut kemudian dicuci dengan air untuk membersihkan dari sisa-sisa caustic yang masih ada, disaring melalui saringan garam (agar airnya terserap) dan akhirnya melalui clay filter untuk mendapatkan treated kerosene yang benar-benar jernih dan berwarna keemasan.

Gambar : 4 - 4
Merox Treating

E. PROSES HYDRO TREATING

Kenaikan pesat dalam proses catalitic reforming telah menimbulkan produk samping berupa gas hydrogen dalam jumlah dengan konsentrasi kemurnian serta tekanan tinggi. Kenyataan ini mendorong untuk proses desulphurisasi catalitic dan proses-proses lain yang memerlukan konsumsi gas H_2. Kenaikan penggunaan proses desulphurisasi catalitic menggunakan gas H_2 dengan relatif murah karena tersedia dalam proses

catalitic reforming dan keperluan utama unit desulphurisasi feed stock. Proses desulphurisasi katalis dapat dibagi menjadi 2 golongan :

1. Menggunakan gas H_2 bebas dan akibat suatu kelebihan konsumsi gas H_2.
2. Menggunakan hasil H_2 dalam prosesnya sendiri.

1. Naphtha Hydro Treating.

Fungsi dari hydro treater adalah :

a. Menghilangkan kandungan sulphur dari un stabilizer naphtha sehingga 1 ppm.
b. Untuk menghasilkan naphtha yang memenuhi syarat untuk feed stock dalam proses catalitic reforming unit.

Metode yang dipakai adalah shell vapour fase hydro treating.

Prinsip dari proses adalah reaksi hydrogenasi yang dibantu katalis. Katalis berupa Cobal dangan Alumina sebagai pembawa. Reaksi-rekasi yang penting pada proses hydro treating yang terjadi adalah :

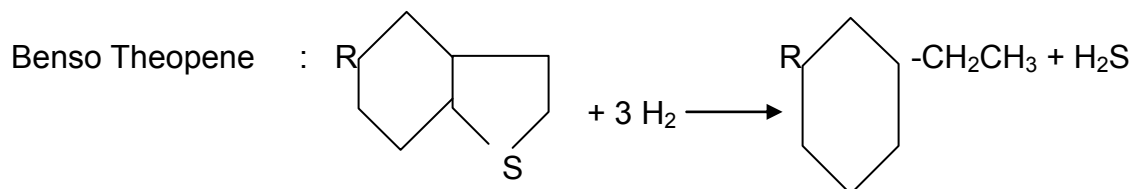
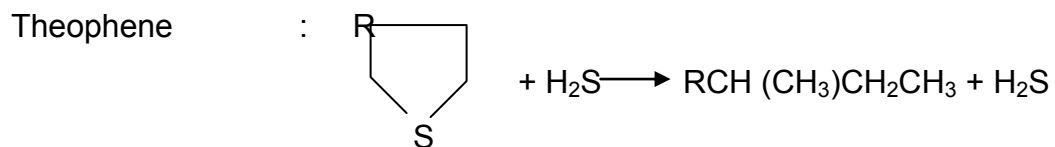
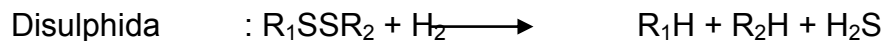
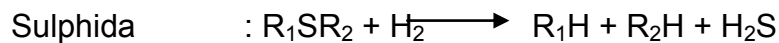
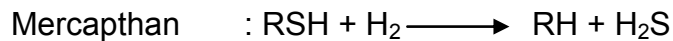
Menghilangkan sulphur yang berbentuk H_2S.

Mercapthan : $RSH + H_2 \longrightarrow RH + H_2S$

Sulphida : $R_1SR_2 + H_2 \longrightarrow R_1H + R_2H + H_2S$

Disulphida : $R_1SSR_2 + H_2 \longrightarrow R_1H + R_2H + H_2S$

Theophene : R S + $H_2S \longrightarrow RCH\ (CH_3)CH_2CH_3 + H_2S$

Benso Theopene : R S + $3\ H_2 \longrightarrow$ R -$CH_2CH_3 + H_2S$

Kehilangan sulphur dapat mencapai 90% lebih sulphur dihilangkan sebagai H_2 dalam bentuk gas dan mudah dipisahkan dalam senyawa hydro carbon.

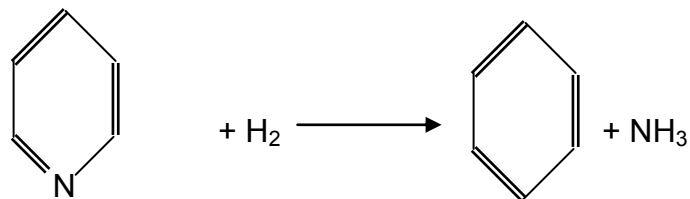
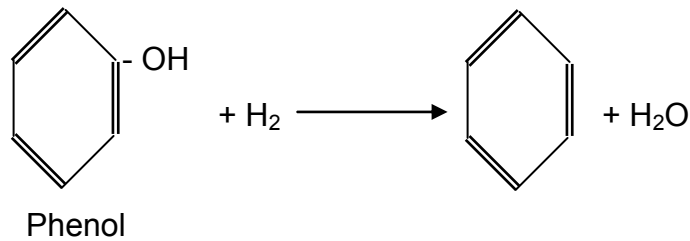
Katalis dan kondisi proses umumnya dipilih dengan meminimize reaksi samping seperti hydrogenasi, hydro cracking, penjenuhan senyawa aromat pada kondisi operasi yang kuat, senyawa O_2 dapat diubah menjadi air senyawa N menjadiamonia dan dalam fraksi berat sampai crude oil dapat mereduksi kandungan logam.

- OH

+ H_2 ⟶ + H_2O

Phenol

N

+ H_2 ⟶ + NH_3

Flow Proses :

Feed dibersihkan dulu dari kandungan airnya kemudian diinjeksi dengan gas H_2 dari plat former selanjutnya dipanaskan pada furnace pada suhu 300°C. Feed masuk reaktor dari atas, hasil reaksi keluar dari bawah kemudian didinginkan dengan cooler kemudian masuk separator HPS, LPS untuk dipisahkan liquid hydro carbon, sour water dan gas. Gas dari separator untuk supply gas system sedang sour water di kirim ke sour water system. Liquid masuk stabilizer spliter untuk mendapatkan Naphtha untuk feed stock plate forming unit.

Kondisi operasi umum catalyst Co, Mo dari alumina sebagai carrier :

Temperatur : 260 – 370 °C

Tekanan : 20 – 60 kg/cm^2

Spes. Velocity : 2 – 10

Sirkulasi H_2 m^3/m^3ft : 60 – 400

Pengaruh proses variable :

a. Temperatur
b. Tekanan
c. Spes Vilocity
d. Gas recycle ratio

Untuk feed stock unit hydro treater untuk fraksi ringan dapat berupa :

a. Stright run Naphtha
b. Light Naphtha

Sedangkan fraksi kerosine, avtur dan gasoil distilate berat deasphalting oil dapat juga untuk minyak mentah dan residu.

2. Hydro Desulphurisasi

Dalam menghilangkan sulphur dalam senyawa hydro carbon dalam fraksi minyak, gas H_2 dengan bantuan panas dan katalis akan memutus ikatan belerang dari ikatan kimianya yaitu ikatan belerang dengan karbon. Kemudian senyawa H_2S akan memisahkan diri pada bentuk gas umumnya. Hydro Desulphurisasi merupakan proses unit menghilangkan sulphur dari produk-produk minyak bumi dan bermanfaat untuk meningkatkan mutu dari refinery stream. Prosesnya dalah merubah suatu impurities belerang jadi H_2S. Karena reaksi dengan H_2 dalam katalis yang tersedia, banyak perusahaan minyak telah mengembangkan proses ini dan memilih bermacam-macam fariasi proses. Tetapi prosesnya secara fundamental adalah sama.

2 fersi shell dari proses antaranya :

a. Shell trical hydro desulphurisasi untuk prosesing dari hasil crack medium dan heavy distilate.
b. Shell vapour hydro treating untuk prosesing distilate ringan.

Reaksi kimia yang terjadi adalah reaksi dari mercapthan, sulphida, theopine disulphida dll. Hydro desulphurisasi juga memperbaiki mutu dan warna serta bau, warna yang tidak stabil disebabkan adanya senyawa N dalam minyak adanya bau disebabkan adanya senyawa asam yaitu O_2 dalam minyak misal senyawa phenol, componen-componen belerang lebih banyak terdapat pada fraksi-fraksi lebih berat oleh karena itu kondisi operasi gasoil hydro desulphurisasi lebih berat dari pada naphtha karena jumlah kadar belerang pada gasoil lebih banyak.

Untuk proses penghilangan kadar sulphur dalam gasoil misalkan dengan proses shell trical desulphurisasi dengan katalis : Co, Mo (Cobal Molideb) dengan Al_3O_3 sebagai carier. Dengan bantuan katalis ini dalam reaktor terjadi reaksi-reaksi desulphurisasi, denitrifikasi dan hydrogenasi. Dalam operasinya diperlukan gas H_2 untuk mengikat S berasal dari plat forming unit.

a. Uraian Proses :

LGO setelah kontak dengan H_2 dan recycle gas masuk ke HE kemudian mengalir kedalam furnace selanjutnya masuk ke reaktor. Dalam reaktor terjadi reaksi kimia pengikatan belerang. Hasil reaksi keluar dari bottom reaktor mengalir ke vesel dimana terjadi pemisahan antara gas dan cairan, gas disirkulasikan sedang liquid masuk ke stripper atau dryer, sebagian masuk vesel kemudian dibuang ke flair dan produk light gasoil yang bebas belerang ditampung.

Pada umumnya proses desulphurisasi terdiri dari :

a. Reaktor
b. Stripper da dryer
c. Compressor.

LGO sebagai umpan diinjeksikan bersama-sama dengan gas H_2 dan recycle gas mengalami pemanasan pendahuluan di HE kemudian dipanaskan dalam dapur sehingga suhu mencapai 320^oC selanjutnya masuk reaktor. Reaktor berupa

drum vertical yang berisi katalis. Produk dari reaktor melalui dasar didinginkan melalui HE kemudian masuk HPS dengan tekanan 51 kg/cm^2 gauge. Gas yang kelura dari separator melalui jaringan induk diinjeksi dengan wash oil biasanya dipaka kero untuk menghilangkan senyawa carbon serta impurities yang terikut gas H_2. Kemudian melalui HE dan masuk kevesel sebagian dibuang ke flair sebagian masuk ke recycle gas drum untuk memisahkan cairan selanjutnya masuk ke gas compressor sebagai recycle gas. Cairan dari separator (HPS) masuk ke LPS. Bottom produknya dikirim ke seksi stripper sedang top produk mengalir ke vesel untuk memisahkan air, wash oil dan gas.

b. Seksi Stripper.

Cairan minyak dari LP dipanaskan dengan medium pressure stream mencapai suhu 171^oC kemudian masuk ke side stripper kolom. Didalam stripper fraksi hydrocarbon didinginkan dengan fin fan kemudian masuk ke vesel untuk dipisahkan fraksi hydro carbon air dan gas. Pada stripper dilengkapi dengan injeksi steam tujuannya adalah untuk mengatur flash point. Botom produk dari stripper kemudian didinginkan lalu dialirkan ke dryer. Temperatur disini mencapai 94^oC dengan tekanan vacum 68 mm Hg. Metode kevakuman dengan metode steam jet ejektor. Botom produk dari dryer dipisahkan ke strorage setelah didinginkan dengan udara.

c. Seksi Kompresor

Fungsinya menaikkan tekanan gas H_2 disamping mengempa press gas juga merecycle gas H_2. Gas sebelum di kempa dilewatkan ke knock out drum untuk memisahkan liquidnya. Gas inlet compressor tekanan 48 kg/cm^2 dan tekanan discharge mencapai 56 kg/cm^2 dan selanjutnya diinjeksikan kedalam light gasoil.

d. **Proses Varibale :**

Proses variable antara lain :

1. Temperatur dan tekanan reaktor.

2. Kualitas feed stock.
3. Viscosity

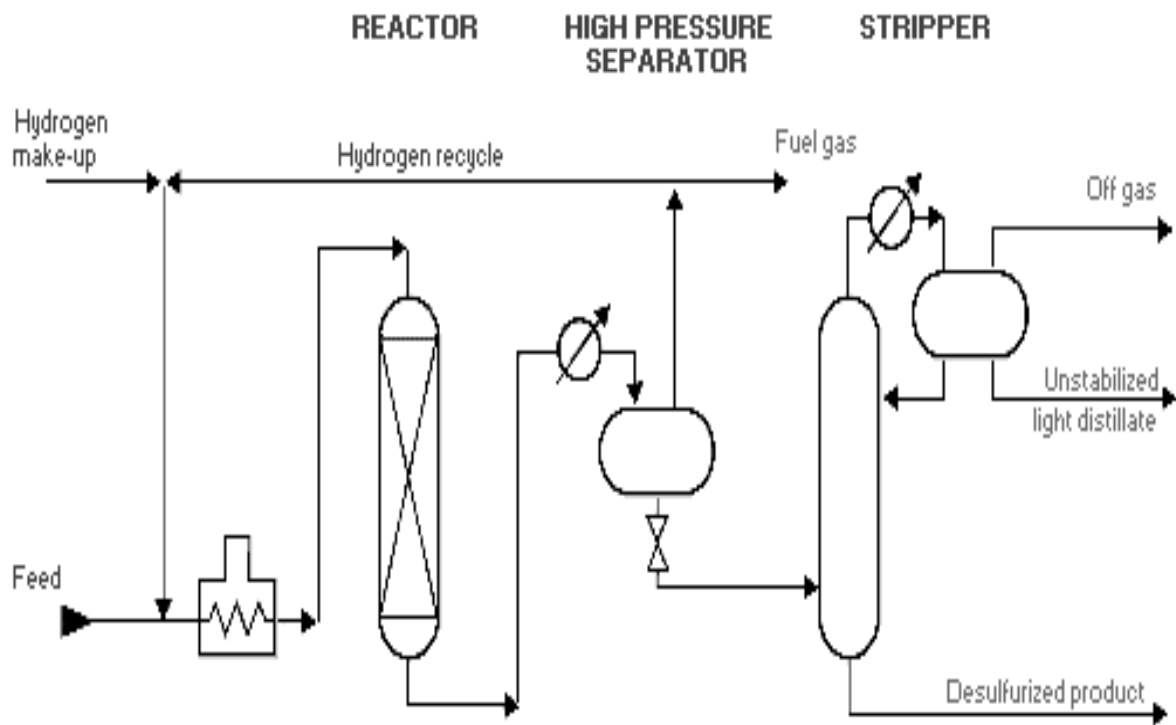
Disamping itu juga kualitas katalis ikut menyakseskan proses HDS.

Kenaikan suhu reaktor pengaruhnya kebutuhan gas H_2 naik sampai maksimum dan diikuti dengan sebagian cairan yang menguap karena sampai suhu 350^oC akan terjadi hydro cracking, juga pembentukan coke pada katalis akan bertambah. Tekanan operasi yang dikehendaki sekitar 54 kg/cm^2 dengan perkembangan kondisi peralatan dan pengaruh tekanan partial gas H_2 cukup tinggi. Tekanan gas tergantung dari tekanan gas dan recycle gas dan juga feed gas ratio. Pengaruh tekanan pembentukan coke dapat dicegah sehingga katalis life lebih lama. Penghilangan S dapat efektif konsumsi H_2 naik dengan demikian tekanan akan mempengaruhi mutu produk yang dihasilkan. Kualitas produk, mutu dari feed berpengaruh pada katalis life. Demikian juga banyaknya belerang dalam feed stock akan mempengaruhi jalannya operasi lebih-lebih apabila reaksi pembentukan coke lebih cepat berarti keatipan katalis akan turun.

e. Space Velocity.

Kecepatan bahan melewati katalis sangat berpengaruh jalannya reaksi, makin rendah kecepatannya maka reaksi makin sempurna karena waktu kontak makin lama demikian pula sebaliknya. Dengan kita kemukakan perbandingan sengan shell trical hydrogenasi dengan shell vapor fase hydro treating.

Jadi perbedaan vis velocity kg.ft/lb katalis 1-5 shell trical, 3-6 shell vapor.

Reaktor temperatur 320 – 380^oC vapor kira-kira gas recycle rate 75 – 200, 50 – 150 vapor operating pressure kg/cm^2 untuk shell trical 40 – 50 hydro treating 20 – 40.

Gambar : 4 - 5
Distillate Hydrodesulfurization

LATIHAN SOAL :

a. Jelaskan tujuan dari proses Treating.
b. Berikan contoh reaksi dari Merox Treating
c. Ceriterakan proses alir dari Merox Treating
d. Jelaskan reaksi penghilangan sulpur dalam bentuk H_2S

BAB. V
PROSES KRISTALISASI

A. UMUM.

Proses kristalisasi didalam pengolahan minyak bumi adalah proses untuk memisahkan parafin wax dengan minyak dalam suatu campuran.

Parafin wax adalah fraksi minyak bumi yang pada keadaan suhu dan tekanan embien (lingkungan) / kamar berupa zat padat dan mempunyai trayek titik leleh (melting range) dari $\pm$ 110 – 145^{o}F.

Pembuatan parafin wax dapat dilakukan dengan 2 (dua) cara yaitu :

1. Cara pertama Wax Plant
   a. Dewaxing dan filtrasi (pengkristalan dan penyaringan)
   b. Sweating (memisahkan fraksi minyak dari wax).
   c. Treating (pemurnian wax, khususnya agar berwarna lebih putih).
   d. Moulding (pencetakan).
2. Cara kedua yaitu dengan MEK Dewaxing.

B. PROSES WAX PLANT.

Dalam proses pembuatan wax cara ini yaitu dengan melalui empat tingkatan antara lain :

1. Dewaxing dan filtrasi (pengkristalan dan penyaringan)
2. Sweating (memisahkan fraksi minyak dari wax).
3. Treating (pemurnian wax, khususnya agar berwarna lebih putih).

4. Moulding (pencetakan).

1. **Dewaxing.**

   Proses Dewaxing adalah proses pengambilan wax dengan cara pengkristalan dan penyaringan, dimana wax distilate dari tangki penimbun dipompa masuk kedalam chiller I setelah terlebih dahulu didinginkan awal dalam suatu exchanger. Chilling dilakukan pada suhu sekitar 0 – 15^{o}F, pada suhu dimana kristal-kristal wax akan terbentuk. Kristal wax kemudian dipompakan kedalam filter press, dimana didalam filter press akan terjadi pemisahan antara minyak dengan kristal wax. Kristal wax akan tertinggal dalam filter press sedangkan minyaknya akan keluar dari filter press kemudian dimasukkan lagi kedalam chiller II untuk memperoleh pendinginan yang lebih rendah dibandingkan chiller I agar kristal-kristal wax yang masih ada dalam minyak akan terbentuk lagi pada suhu yang lebih rendah, biasanya unit pendingin (refrigerant) ini menggunakan ammoniak. Kristal wax yang terbentuk dari chiller II kemudian disaring lagi (masuk ke filter) berikutnya untuk dipisahkan antara wax dan minyaknya dimana wax akan tertinggal di dalam filter sedangkan minyaknya keluar filtrasi. Hasil wax dari filtrasi disebut slack wax, slack wax ini yang kemudian akan diproses lebih lanjut.

2. **Sweating.**

   Proses sweating adalah proses pemisahan antara wax dan minyak dengan cara pemanasan perlahan-lahan (pengringatan), agar kadar minyak dalam wax (oil content) dapat diturunkan lebih rendah lagi. Slack wax yang dihasilkan dari proses dewaxing kemudian dipompakan kedalam suatu alat tangki berbentuk silinder tegak yang didalamnya dilengkapi dengan coil sebagai pemanas maupun pendinginan. Slack wax setelah dimasukkan kedalam tangki sweating kemudian didinginkan dengan air sampai slack wax betul-betul membeku, kemudian setelah membeku air pendingin dipanaskan biasanya menaskannya dengan diinjeksi dengan steam sehingga air menjadi panas secara perlahan-lahan dimana suhu pemanas diatur ±

2 – 3^oF setiap jamnya. Dari botom tangki sweating ini minyak yang terkandung dalam wax akan keluar dimana yang pertama keluar minyak yang mempunyai titik leleh yang paling rendah, pemanasan mencapai $\pm$ 140^oF minyak yang keluar dari sweating tersebut mempunyai titik leleh < $\pm$ 140^oF. Setelah pemanasan sampai dengan titik leleh $\pm$ 155^oF proses sweating dihentikan dimana minyak yang mempunyai titik leleh antara 140^oF sampai dengan 155^oF tersebut disebut foots oil sebagai oil recycle untuk diproses kembali dari awal, sedangkan hasil akhir dari sweating yang mempunyai titik leleh > 155^oF (wax yang tidak leleh) yang tertinggal dalam tangki sweating kemudian dikeluarkan dan diproses lebih lanjut pada Treating.

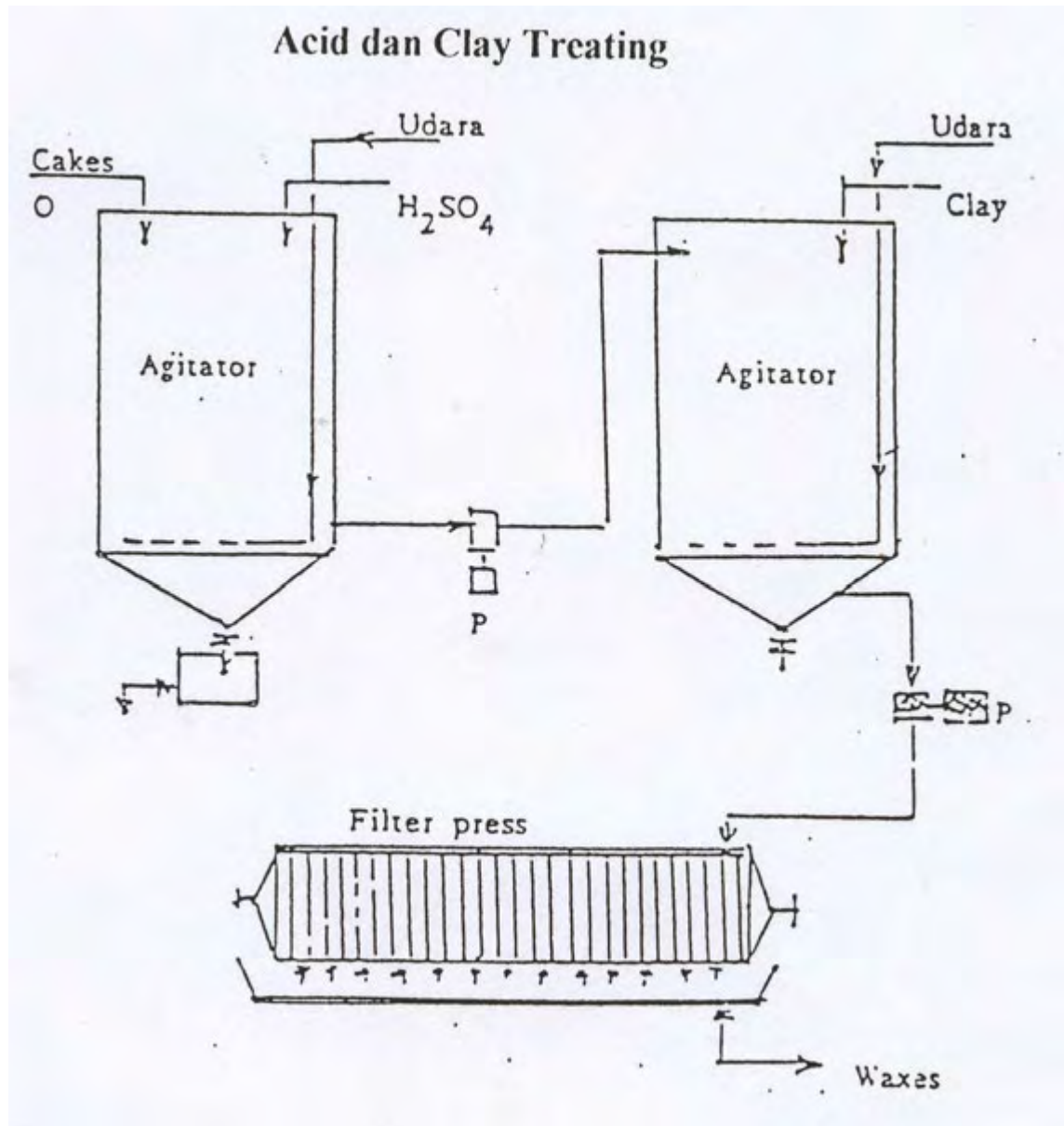
3. **Treating.**

Treating ini dimaksudkan untuk memisahkan minyak yang masih terkandung didalamnya agar mendapatkan wax yang bermutu lebih tinggi dengan beberapa cara yaitu :

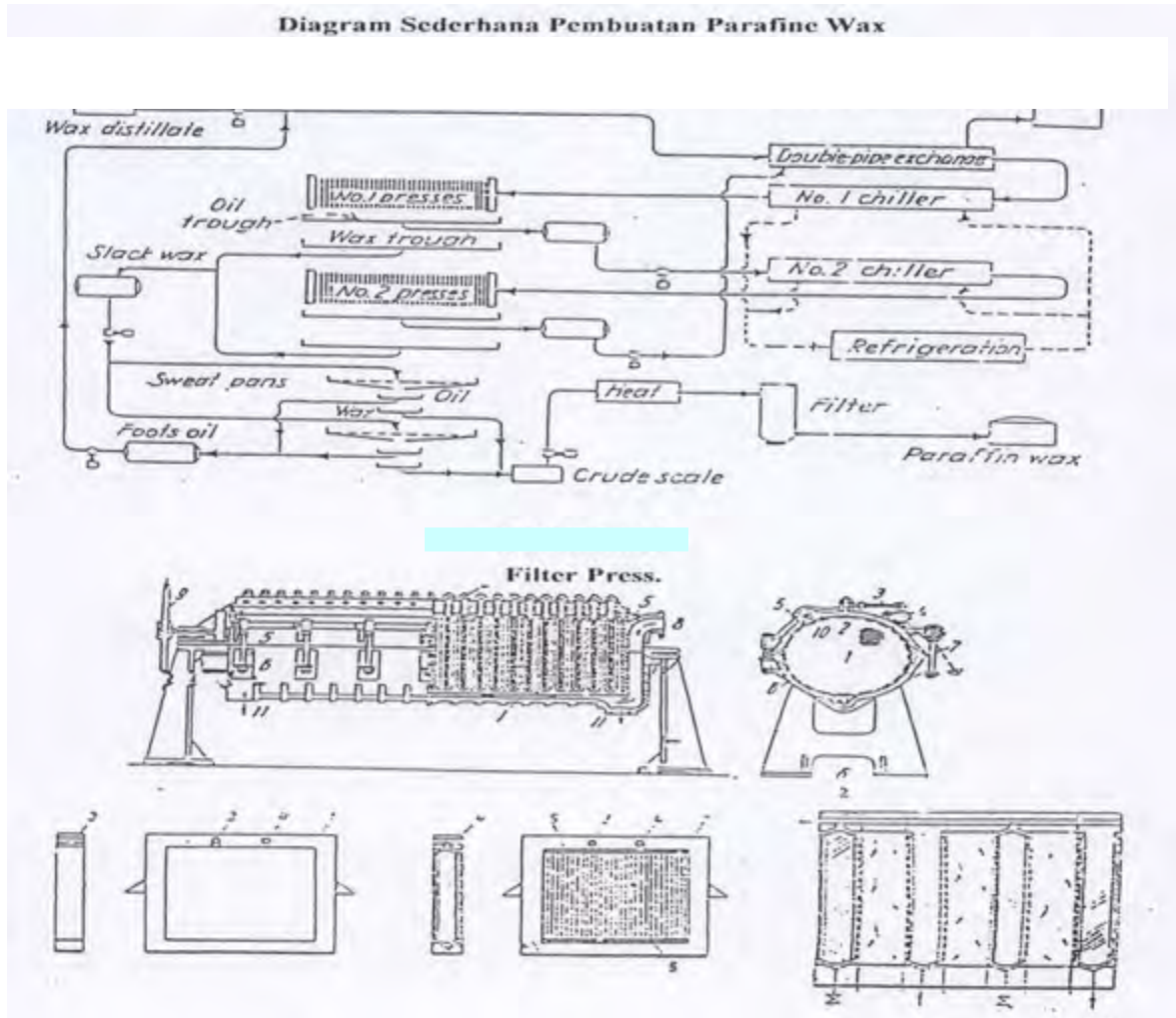
a. Mencampur dengan Asam Sulphate pekat sambil ditiupkan udara dan dipanaskan.
b. Adsorbsi dengan clay (tanah liat), dimana clay dicampurkan dan dipanaskan.
c. Atau dengan kombinasi.

Wax dari proses sweating dimasukkan dalam tangki Agitator kemudian dengan dicampur Asam Sulphalte atau clay dan dipanaskan dengan steam dan diaduk dengan udara agar percampuran lebih sempurna.

Bila Treating menggunakan clay, hasil campuran clay dan wax yang masih panas kemudian dimasukkan kedalam filter press untuk memisahkan antara wax dan clay, dimana dalam filter press akan terjadi pemisahan antara wax panas dengan clay. Wax yang panas akan keluar dari filter press sedangkan clay akan tertinggal dalam

filter press. Wax yang keluar dari filter press kemudian siap untuk diproses di Moulding.

Gambar : 5 – 1
Acid Dan Clay Treating

4. **Moulding.**

Moulding adalah proses pencetakan wax agar wax mudah untuk dikemas dan transportasinya. Wax dari treating yang masih panas kemudian dimasukkan kedalam pencetak (loyang) dengan ukuran tertentu, kemudian wax didinginkan sehingga membeku. Setelah membeku wax tersebut dikeluarkan dari pencetakan dan kemudian dikemas dan siap untuk dipasarkan.

Gambar : 5 - 2
Pembuatan Parafine Wax dengan Filter Press

C. MEK DEWAXING.

MEK Dewaxing adalah proses pengurangan semaksimal mungkin waxy componen dari bentuk type parafinis dalam lube oil stock agar mendapatkan suatu pour point serendah mungkin dengan cara pelarutan menggunakan pelarut (solvent). Dari semua pelarut (solvent), maka MEK yang merupakan pelarut yang paling banyak digunakan untuk proses dewaxing. Biasanya proses didalam MEK Dewaxing digunakan solvent campuran yaitu MEK dan solvent Aromat dengan perbandingan 52% dan 48% vol, sedangkan pelarut MEK dapat juga berupa Benzene, Toluene dan Xylene yang tidak melarutkan lilin pada temperatur rendah.

Dari ketiga pelarut Aromatik ini, Toluen adalah pelarut yang paling baik.

1. Solvent.

Maksud dan tujuan dari solvent (pelarut) yang digunakan dalam proses MEK Dewaxing antara lain :

a. Untuk memisahkan minyak dengan sempurna terhadap wax pada suhu wax itu.
b. Memberikan peningkatan effisiensi pada waktu filtrasi terutama kepada wax-wax yang bercabang pendek dan rantai lurus.

2. Proses.

Seperti diketahui bahwa kristal-kristal wax dapat timbul (mengendap) pada penurunan suhu sampai mencapai suhu dibawah titik beku.

Hal ini dapat dilakukan dengan cara pendinginan seperti diatas yang telah dijelaskan. Dasar ini dapat dikembangkan dengan cara yang baru yaitu menambah zat pelarut yang akan dapat melarutkan minyak dan mengkristalkan sendiri wax

dengan penambahan solvent ini akan terjadi perbedaan suhu sekitar 20^{o}C yang tergantung pada jumlah solvent yang digunakan. Meskipun demikian masih ada beberapa akibat yang harus dihindarkan yakni melarutnya wax didalam solvent.
Dapat memisahkan type-type wax untuk mempertinggi kecepatan filtrasi .

a. **Komposisi dari pada Solvent.**

   Solvent yang digunakan campuran antara MEK dan Aromatic solvent. Aromatic solvent : benzene, zylene, toulene. MEK berfungsi sebagai pengendap wax dan Aromatic bertugas untuk meningkatkan melarutnya minyak dalam solvent akan tetapi pemakaian maximum MEK didalam solvent harus tertentu.

b. **Pelarutan Solvent.**

   Mula-mula solvent ditambahkan kepada umpan kemudian baru dilakukan chilling dan suhu diatur sedemikian rupa sehingga viscositasnya baik untuk dilakukan filtrasi. Penggunaan solvent harus seminim mungkin disamping untuk mengurangi biaya operasi juga untuk mengurangi beban chilling dan recovery. Dengan menggunakan solvent yang tepat maka ukuran kristal (bentuk kristal) akan baik dan ini menentukan effisiensi filtrasi.

c. **Sistim Filtrasi.**

   Mengingat bahwa proses dewaxing ini secara kontinyu maka sistim filtrasinyapun harus dapat dilakukan secara kontinyu yaitu menggunakan rotary drum filter apalagi sistim vakum.

d. **Pelarutan dingin (pencucian dingin).**

   Untuk menjaga tetap stabilnya campuran dan menambahnya daya larut minyak pada waktu filtrasi maka dilakukan pelarutan dingin atau pencucian dingin dan keadaan ini makin lama makin dikurangi untuk mencegah timbulnya buntuan pada filtrasi.

e. **Pelarutan panas.**

Dengan pelarutan dingin yang terus menerus akan mengakibatkan pengendapan wax lebih banyak dan lebih kompak dan ini tentu saja akan mengakibatkan pengurangan-pengurangan kecepatan filtrasi oleh karena itu perlu diadakan pencucian larutan panas yang ini bertujuan untuk mempertinggi daya larut minyak sehingga mudah difiltrasi dan untuk menghindari terjadi buntuan.

f. **Proses Filtering (Filtrasi).**

Untuk mengambil minyaknya atau waxnya maka perlu dikenakan proses berikutnya adalah proses filtrasi. Proses filtrasi bila dikehendaki secara kontinyu maka diperlukan proses : **Rotary Drum Vacuum Filter**. Permukaan cairan (campuran wax) dalam bak drum filter harus dijaga konstant untuk menjaga permukaan cake yang konstan pula. Didalam filtrasi dilakukan 2 kali pelarutan (pencucian) yakni pencucian dingin dan pencucian panas, minyak yang larut dalam solvent dapat masuk didalam poros drum karena pengaruh kevacuman dan ini bisa dialirkan ke proses recovery.

g. **Proses Recovery.**

Proses recovery ada 2 macam yaitu :

a). Dewaxed Oil Recovery.
b). Wax Recovery.

1) **Dewaxed Oil Recovery.**

Cara mengambil minyak yang telah dihilangkan waxnya.

Solvent yang telah melarutkan minyak sudah tidak aktif lagi untuk memperoleh solvent yang aktif maka cairan filtrat yang terdiri dari solvent dan minyak ini dapat dilakukan proses regenerasi atau yang disebut proses dewaxed oil recovery. Boilling range untuk minyak dan solvent

berbeda besar sehingga mereka dapat dipisahkan dengan cara fisis yakni cara distilasi.

2) **Wax Recovery.**

Seperti dengan dilakukan pencucian panas maka sebagian wax larut pada solvent untuk memperoleh solvent ini perlu dilakukan wax recovery ini dapat dilakukan secara pada tekanan rendah dan tekanan tinggi pula dengan menaikkan temperatur. Dengan ini diharapkan kita memperoleh solvent yang siap untuk proses pelarutan kembali.

h. **Inert Gas.**

Inert gas merupakan gas yang tidak dapat dibakar seperti gas N_2, CO_2 dan lain-lain. Tujuannya adalah untuk menghilangkan wax yang menempel pada lubang-lubang filtrasi sehingga wax mudah terlepas disamping itu untuk melindungi proses dewaxing ini terdapat lingkungan luarnya. Gas inert sebagai blanket (selimut) sehingga tak mudah terjadi kebakaran. Gas inert dapat diperoleh dari hasil pembakaran gas-gas propan, metan, etan

c. **Kondisi Operasi.**

Seperti diketahui bahwa proses dewaxing proses yang tidak bolak-balik (sekali jadi) sehingga proses ini mahal sekali. Untuk memperkecil (memperendah) biaya operasi misalnya harus menentukan kondisi operasi yang paling baik seperti pada proses :

1). Pendinginan.
2). Pelarutan.
3). Filtrasi.

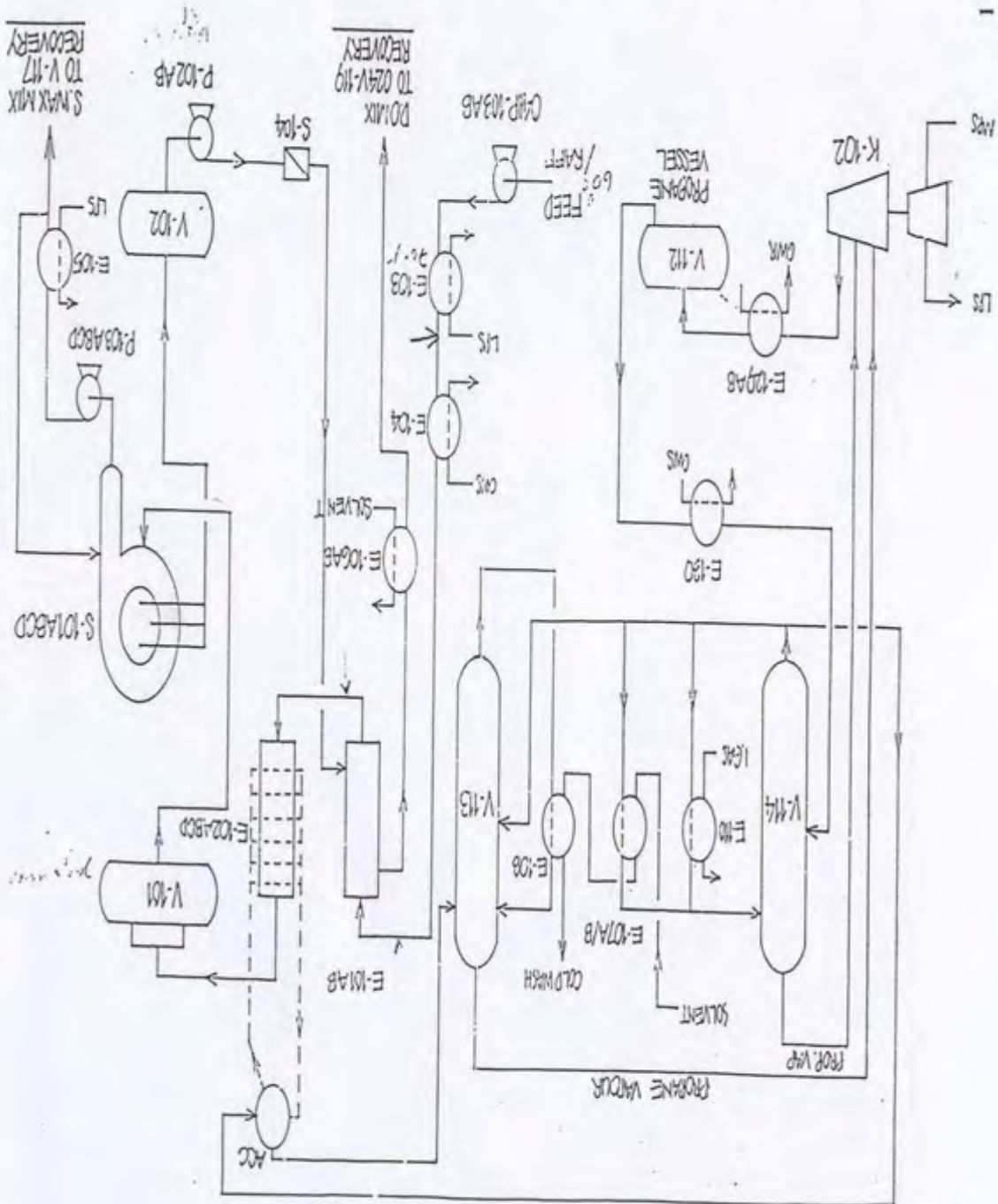
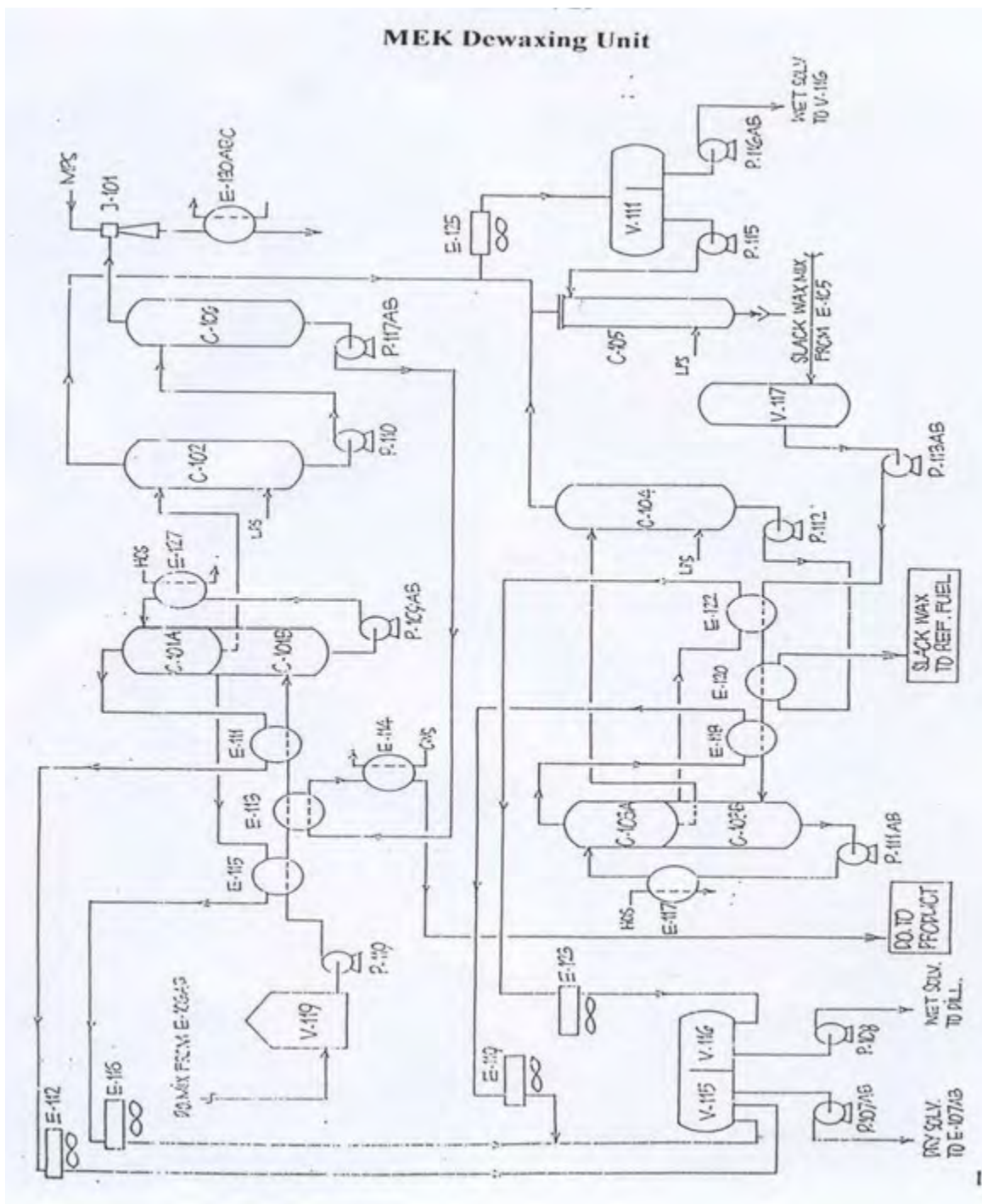
d. **Produk.**

Dalam pasaran Internasional dikenal berbagai grade parafin wax sebagai berikut :

Tabel : 5 - 1
Grade Parafin Wax

Grade	Melting Point, °F (ASTM D 87	Oil Content, % wt (ASTM D 721)	Colour Lovibond (IP 17B)
HHP 140/145	142 – 142,5	0,3	1
HP 135/140	138,5 – 139,5	0,3	1
MSR 135/140	137 – 138	1,1	1
MP 130/135	133,5 – 144,5	0,4	1
SP 125/130	128,5 – 129,5	0,5	1
SSR 125/130	128,5 – 129,5	1,4	1
MW 110/115	110 – 115	3	1
Batik wax	137 - 138	1 – 1,5	3
MSR 130/135			

Gambar : 5 - 3

Filter Drum

Gambar : 5 - 4
MEK Dewaxing Unit

Gambar : 5 - 5
MEK Dewaxing Unit (Lanjutan)

LATIHAN SOAL :

1. Jelaskan tujuan dari proses kristalisasi
2. Ceriterakan kembali proses pengambilan wax dari minyak secara proses wax plant.
3. Jelaskan mengapa dalam proses MEK Dewaxing wax harus dipisahkan dari minyaknya.
4. Ceriterakan kerja dari Drum dalam MEK Dewaxing.
5. Sebutkan kepanjangan dari MEK

BAB. VI
PROSES EKSTRAKSI

A. UMUM.

Ekstraksi adalah .proses pemisahan suatu zat yang terlarut didalam suatu zat tertentu yang didasarkan atas perbedaan kelarutan (solubility) kedua zat tersebut terhadap bahan pelarut (solvent) tertentu. Didalam ekstraksi juga diperlukan suatu kontak yang baik antara solvent dengan larutan yang akan diekstrak, sehingga kebanyakan ekstraktor dilengkapai dengan alat kontak yang berupa pengaduk ataupun bed (tumpukan alat kontak). Didalam industri migas dan petrokimia, proses ekstraksi banyak digunakan untuk memisahkan senyawa-senyawa hidrokarbon seperti : parafin, aromatik, naphthen dan sebagainya. Didalam ekstraksi dikenal ada beberapa istilah yaitu : .Solvent (pelarut untuk ekstraksi), Solut (zat yang terlarut dalam feed), Extrac (bahan yang dipisahkan atau terekstrak dari feed), Raffinat (produk yang tidak larut dalam solvent) Extract phase (phase yang kaya solvent), Raffinat phase (phase yang miskin solvent), Reflux (exstrak yang dikembalikan ke extractor), Lean solvent (solvent yang memasuki extractor), Rich solvent (solvent yang keluar dari extractor. Macam-macam Ekstraksi didalam industri migas yang digunakan saat ini adalah :

1. Ekstraksi Edeleanu.
2. Ekstraksi Furfural
3. Ekstraksi Udex
4. Ekstraksi Propane Deasphalting.
5. Distilasi Ekstraktif.

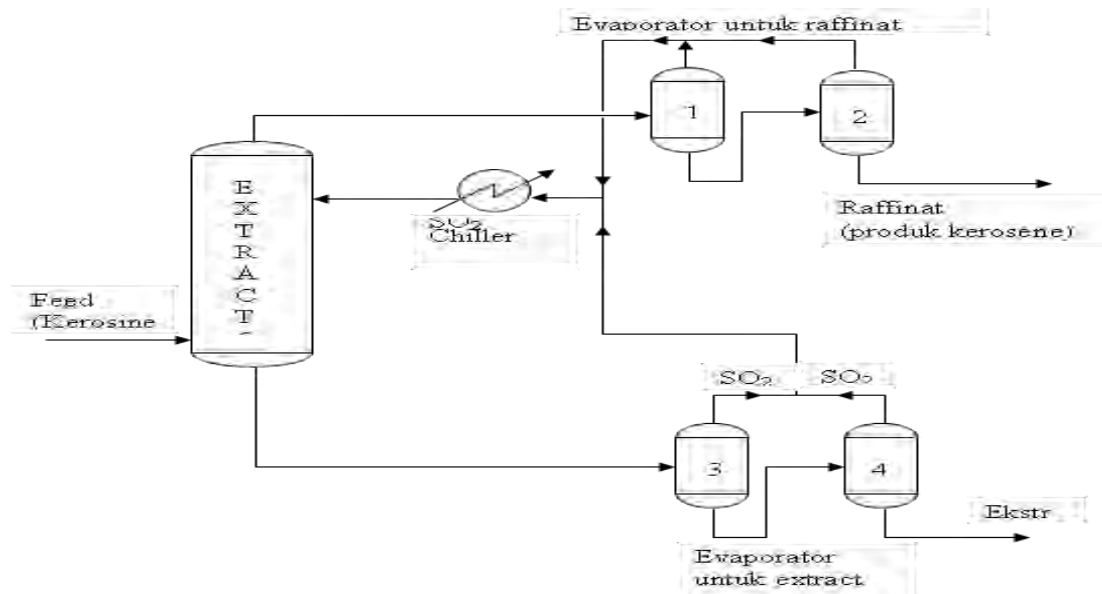
B. **EKSTRAKSI EDELEANU.**

Bahan pelarut proses ekstraksi ini adalah cairan belerang dioksida (SO_2) dan dikenal dengan nama Edeleanu, biasanya perbandingan volume solvent terhadap feed adalah : 1 : 1

Proses Eklstraksi Adeleanu ini ditujukan untuk memisahkan senyawa aromatik yang terdapat dalam kerosene, dimana senyawa aromatik dalam kerosene akan mengakibatkan sifat pembakarannya jelek yaitu kerosene akan banyak mengluarkan jelaga (asap).

1. **Aliran Proses.**

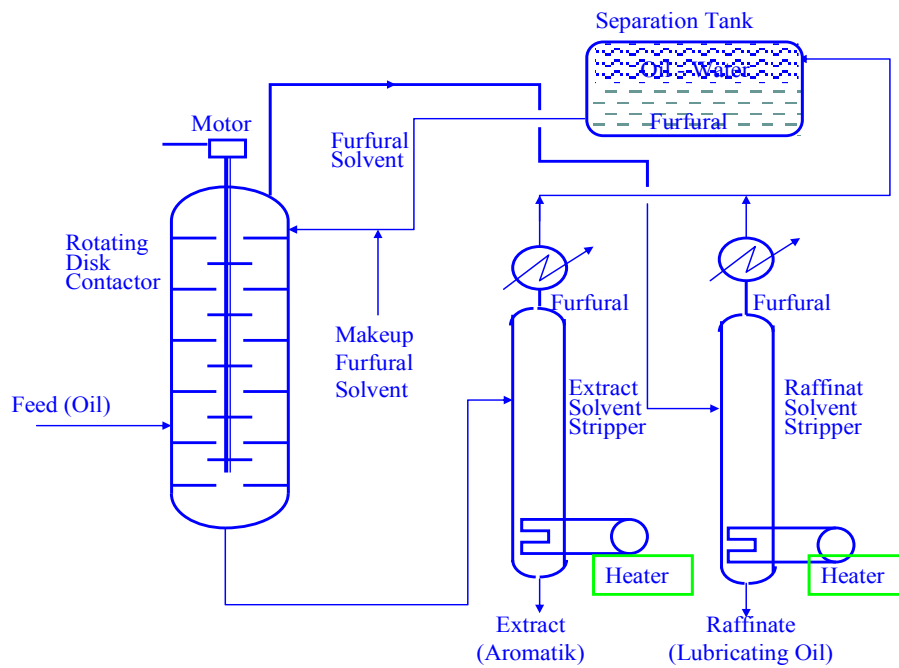
   Kerosine diumpankan dari bawah mengalir keatas dan kontak dengan solvent (belerang oksida) yang mengalir kebawah karena densytasnya lebih berat. Selama kontak berlangsung solvent melarutkan senyawa-senyawa aromatik yang terkandung didalam kerosene. Dalam proses ekstraksi ini diperoleh dua macam aliran produk yang disebut ekstrak dan rafinat. Ekstrak adalah larutan solvent yang banyak mengandung senyawa aromatik, sedangkan rafinat adalah kerosene yang telah diambil senyawa aromatnya dengan sedikit solvent yang terikut.

   Untuk meningkatkan effisiensi proses, solvent didalam ekstrak dan rafinat dapat dimurnikan kembali dengan cara distilasi, selanjutnya dapat digunakan kembali didalam ekstraktor, demikian seterusnya.

Gambar : 6 – 1 Proses Ekstraksi Edeleanu

C. EKSTRAKSI FURFURAL.

Furforal ($HO_2CHC:CHCO_2H$) adalah sejenis solvent yang mempunyai titik didih 324^oF. Karena firfural mempunyai struktur siklis, maka ia sangat efektif untuk mengekstrak senyawa aromatik dan beberapa senyawa siklis lainnya. Proses ini digunakan secara luas untuk memperbaiki mutu minyak pelumas. Suhu operasi sekitar 200^oF. Perbandingan jumlah solvent terhadap feed biasanya sekitar 2 : 1.

1. Aliran Proses.

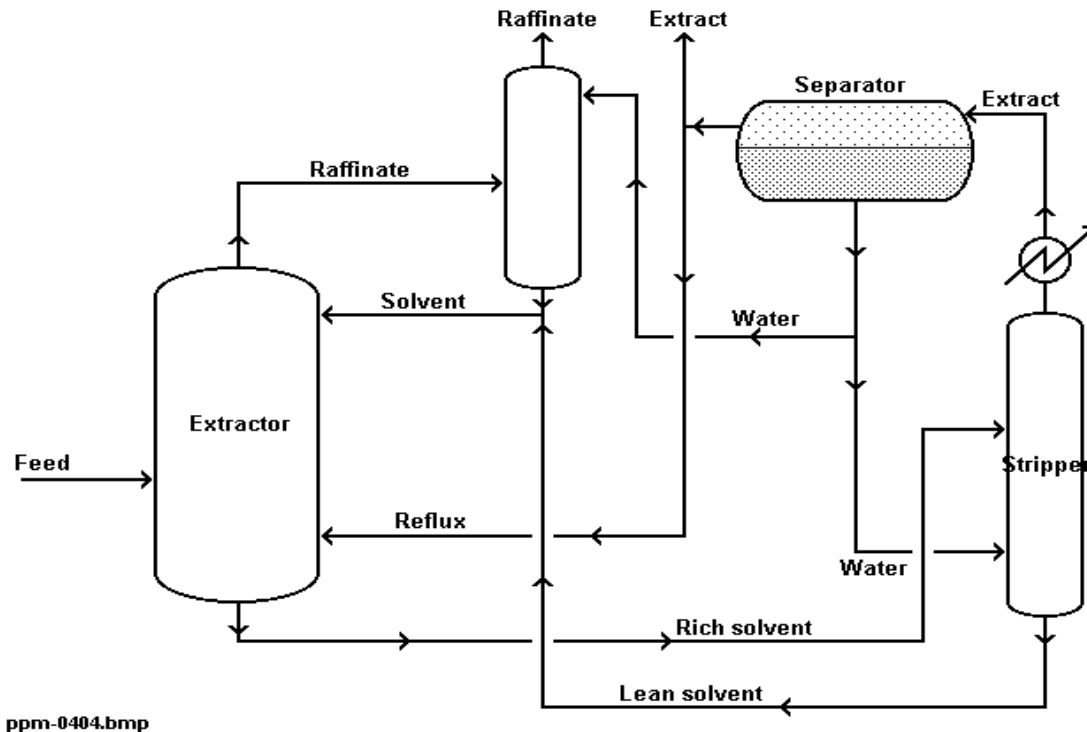
Kontak antara solvent dan feed biasanya dilakukan dengan aliran yang berlawanan arah. Untuk membuat kontak yang lebih baik, didalam extractor dilengkapi alat kontak, seperti rotating disk contactor (RDC). Peralatan kontak tersebut terdiri dari sebuah silinder vertical yang dibagi menjadi beberapa kompartemen. Rotary disk dihubungkan dengan poros yang menggerakkannya, dengan berputarnya disk membuat kontak antara solvent dan feed menjadi lebih intim karena transfer masa dipacu oleh gerakan pengadukan disk tersebut. Derajat pencampuran antara kedua fluida tersebut dapat diatur dengan mengatur kecepatan putaran disk.

Gambar : 6 - 2

Proses Ektraksi Furfural

D. EKSTRAKSI UDEX.

Solvent yang digunakan untuk proses ekstraksi ini adalah larutan Udex, yaitu berupa larutan glycol-water dan suhu operasi berkisar 170 – 358^{o}F.

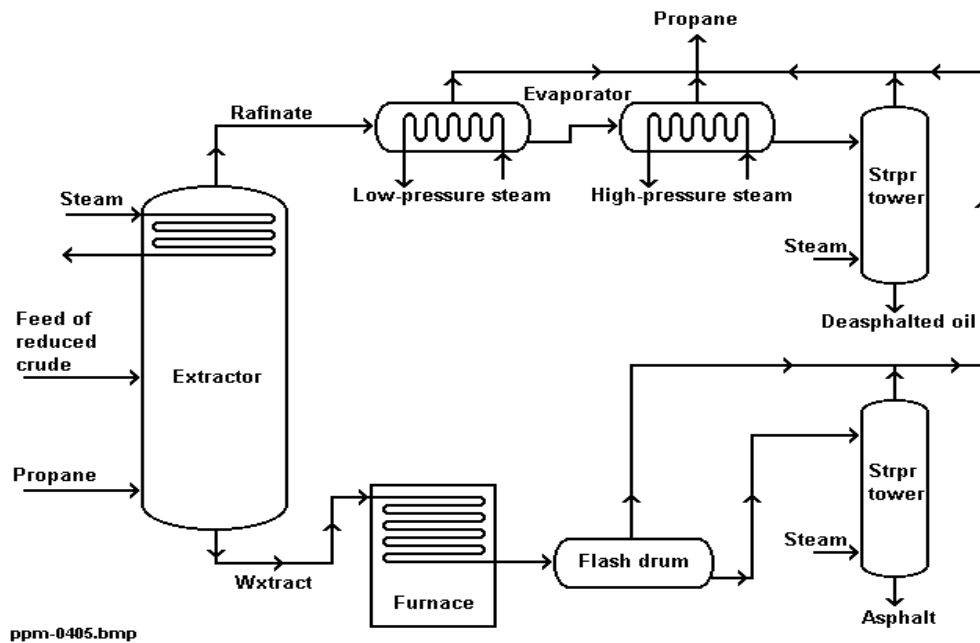
Udex adalah solvent yang sangat baik untuk mengekstrak light aromatic. Rich solvent dari extractor menuju ke solvent stripper untuk dipisahkan dari solventnya dengan bantuan steam, ekstrak keluar dari bagian puncak stripper dan lean solvent keluar dari bagian bawah stripper. Sebagian dari ekstrak dikembalikan ke extractor sebagai reflux . Raffinat yang keluar dari bagian puncak extractor dicuci dengan air untuk mengambil glycol.

Larutan glycol-water yang dihasilkan dicampur bersama-sama dengan lean solvent dikembalikan lagi ke extractor.

Gambar : 6 - 4

Proses Ekstraksi Udex

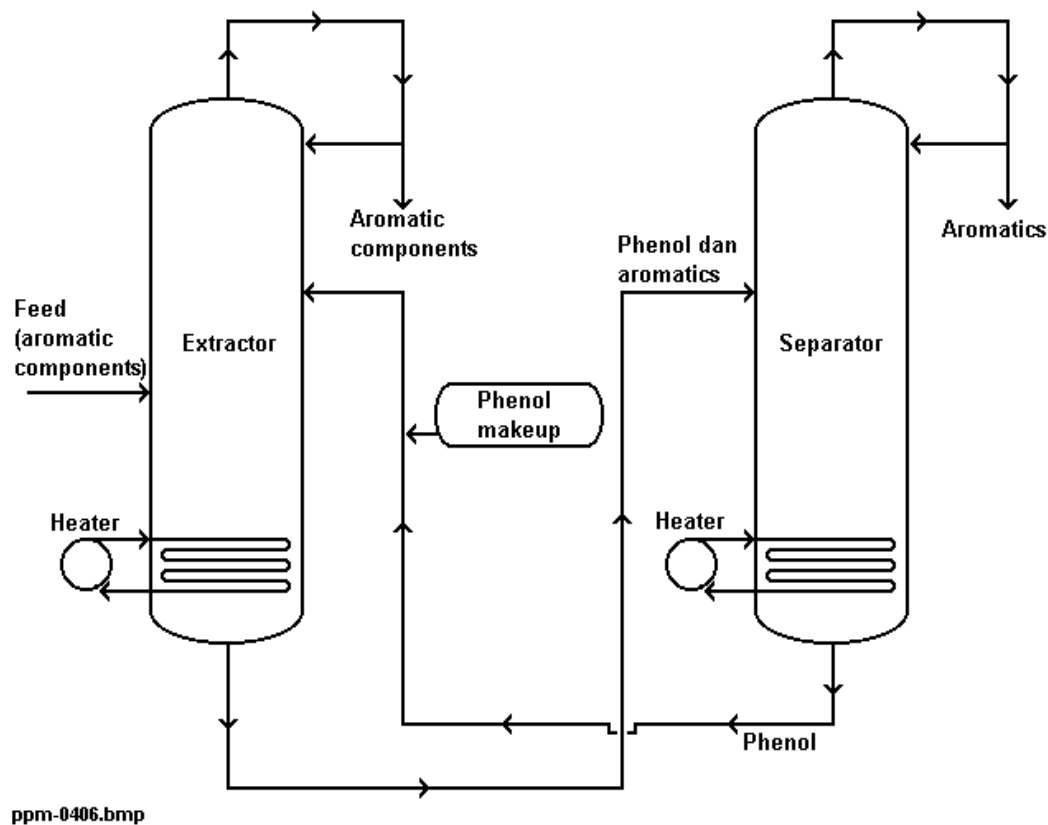
E. EKSTRAKSI PROPANE DEASPHALTING.

Proses ini digunakan untuk memisahkan asphalt (bitumen) dari minyak yang mengandung asphalt atau untuk membersihkan minyak lumas dari asphalt. Sebagai bahan pelarut digunakan cairan propane, dimana propane akan melarutkan minyak (biasanya senyawa paraffinis dan sekaligus memisahkan asphalt. Deasphalting sesungguhnya adalah proses ekstraksi bertekanan diatas tekanan atmosfir dengan mengontakkan feed dengan cairan propane secara berlawanan arah melalui sebuah packed coloumn. Minyak masuk melalui bagian tengah kolom dan propan melalui bagian dasar kolom, Propane akan melarutkan senyawa-senyawa paraffinic dan keluar dari bagian puncak kolom, asphal yang telah terpisahkan turun ke bagian bawah kolom dan keluar menuju furnace untuk dipanaskan yang selanjutnya dipisahkan dari propane didalam flash drum dan stripper. Sedangkan minyak yang

keluar dari puncak kolom dipisahkan propannya di dalam evaporator bertingkat dan stripper. Propane yang telah terpisahkan di stripper dapat digunakan kembali.

Gambar : 6 - 5
Proses Extraction Propane Deasphalting

F. DISTILASI EKSTRAKTIF.

Distilasi ekstraktif suatu proses yang digunakan untuk memisahkan senyawa aromatik murni dan fraksi gasoline dan dikenal sebagai distilasi ekstraktif (extractive distillation). Aromatik-aromatik tersebut adalah benzene, toluene dan zylene (BTX). Ketiga macam senyawa aromat tersebut adalah banyak digunakan sebagai feed stock untuk industri petrokimia. Feed yang mengandung senyawa-senyawa aromatik dan asphaltik dipanaskan hingga mencapai suhu yang dikehendaki dan diumpankan kedalam kolom distilasi. Solvent yang mana senyawa aromatik dilarutkan dari pada senyawa yang lain diumpankan dekat dengan bagian puncak kolom. Solvent mengekstrak senyawa aromatik dan keluar melalui bagian dasar kolom menuju kekolom yang kedua (kolom distilasi). Pada kolom yang kedua

senyawa aromatik dipisahkan dari solvent yang melarutkannya dengan cara distilasi. Dalam hal ini solvent yang digunakan phenol, disirkulasikan kembali kekolom ekstraksi. Jenis solvent lain yang dapat digunakan untuk proses ini diantaranya adalah sulfolane dan acetonitrile. Jika solvent yang digunakan hydrogen fluorida (HF) maka suhu operasinya diatur antara 100 – 125°F, laju sirkulasi solvent sekitar 0,15 – 0,3 volume solvent per volume feed. Hydrogen fluorida dapat memisahkan senyawa belerang dan senyawa-senyawa aromatik komplek secara efektif.

Gambar : 6 - 6
Proses Distilasi Ekstraktif

LATIHAN SOAL :

1. Ceriterakan kembali proses dari Proses Ekstraksi untuk pembuatan Asphal.
2. Ceriterakan kembali proses dari FEU (Furfural Extraction Unit.

BAB. VII
ASPHAL PLANT

A. UMUM.

Asphal adalah suatu bahan yang terdiri dari hidrokarbon bersifat seperti semen berbentuk cairan yang sangat kental agak padat dan asphal larut dalam carbon sulfida (CS_2). Struktur kimia dari asphal tidak dapat dipastikan karena sangat komplek, yang diketahui hanya fraksi-fraksi yang terkandung didalamnya. Produk asphal dapat dihasilkan dari crude oil jenis Naphthenic Crude yang memiliki ciri-ciri pada fraksi residunya banyak mengandung Residu Asphal atau Heavy Venezuelan $(9 – 15)^o$ API.

Fraksi-fraksi yang terkandung dalam asphal misalnya :

1. Asphalten terdapat dalam asphal $\pm$ 20 – 35% berat.
   Asphalten menentukan kekerasan dari asphal.
2. Resin terdapat dalam jumlah agak besar 40 – 50%.
   Resin bersifat amorf larut dalam alkohol tidak larut dalam air.
   Resin menentukan ductility dan softening point (titik lunak) dari asphal.
3. Malten terdapat dalam jumlah yang kecil 8 – 10%
   Disebut juga petroleum dan menentukan titik lunak dari asphal.
4. Carbon dan carboid terdapat didalam asphal dalam jumlah yang kecil $\pm$ 1%.
   Adalah suatu zat yang larut dalam carbon sulfida dan tidak larut dalam normal pentin.
5. Disamping fraksi-fraksi tersebut juga terdapat S, N, O dalam jumlah sangat kecil.

B. SIFAT-SIFAT DARI ASPHALT.

Asphal mempunyai beberapa sifat antara lain :

1. Kimiawi
2. Kimia Fisika

3. Fisika.

1. **Sifat Kimia.**

   Berat molekul senyawa-senyawa didalam asphal mempunyai BM yang berbeda-beda, BM asphal antara 500 – 5000 tapi yang umum dijumpai 4000 – 5000.

   Struktur molekul asphal dapat terdiri dari 4 group yaitu :

   a. Jenuh (parafin)
   b. Napthen (siklo parafin)
   c. Cincin (aromatic)
   d. Alifatik rantai ganda (olefin)

   Keempat struktur molekul tersebut dapat dijumpai dalam 1 molekul, terutama untuk komponen berat molekul yang tinggi.

2. **Sifat Kimia Fisika.**

   Asphal adalah suatu bentuk koloid dimana napthen sebagai phase yang terdispersi dan malten sebagai media terdispersi.

3. **Sifat Fisika.**

   Sifat fisika yang umum untuk asphal adalah :

   - Warna secara fisual coklat tua sampai hitam.
   - SG nya pada 77^{o}F adalah 0,9 – 1,07
   - Ductility pada 77 cm min 90
   - Ring and Boll ^{o}F 100 - 425
   - Flash Point ^{o}F 350 – 550
   - Penetrasi (penetran) pada 77^{o}C x 0,1 mm

C. KLASIFIKASI ASPHAL.

Asphal diklasifikasikan dalam beberapa jenis yaitu :

1. Asphal semen
2. Cut back asphal
3. Asphal emulsi

1. Asphal Semen.

   Asphal semen adalah asphal yang terbentuk, yang mempunyai penetrasi antara 25 – 200. Asphal ini banyak dipakai untuk pembuatan jalan.

2. Cut Back Asphal.

   Adalah asphal campuran antara asphal semen dengan fraksi-fraksi cair dari minyak (petroleum product).

   Ada 3 macam yaitu :

   a. RC (Rapit Curing)

      Asphal ini campuran antara asphal semen dengan fraksi Naphtha.

      Boiling ring 120 – 200 ^{o}C

      Berdasarkan beda viscositas maka dibedakan 6 jenis yaitu :

      - RC 0
      - RC I
      - RC II
      - RC III
      - RC IV
      - RC V

      Makin besar indeknya makin kental sebagai pelapis permukaan dan campuran pembuatan jalan.

   b. MC (Medium Curing)

      Asphal ini merupakan campuran antara asphal semen dengan fraksi Kero.

      Ini juga dibedakan menjadi 6 yaitu :

      - MC 0
      - MC I
      - MC II

- MC III
- MC IV
- MC V

Kegunaannya sebagai bahan pengisi konstruksi (sebagai industri atas)

c. SC (Slow Curing)

Adalah asphal merupakan campuran antara asphal semen dengan gasoil dan lebih berat.

Ini juga ada 6 jenis yaitu

- SC 0
- SC I
- SC II
- SC III
- SC IV
- SC V

Penggunaannya adalah untuk konstruksi jalan.

3. Asphal Emulsi.

Asphal emulsi adalah keadaan emulsi asphal dalam air yang berada dalam ukuran koloid, secara umum asphal emulsi terdiri atas 45 – 75 % asphal 25 – 55 % air 1 – 10% emulsi.

Asphal ini digolongkan 3 golongan yaitu :

a. RS (Rapid Seeting).

Asphal ini emulsinya akan pecah bila bersinggungan dengan batu-batuan.

Atas dasar kekentalannya maka dibedakan RS I dan RS II

b. RMS (Rapid Medium Seeting)

c. RSS (Rapid Slow Seeting).

Asphal emulsi banyak digunakan bahan konstruksi bangunan air karena dapat dicampur dengan bahan bangunan lain dan dapat dipakai pada tempat-tempat yang basah.

Disamping itu dapat dipakai vapor water proffing dan pembuatan bangunan jalan pada daerah yang selalu mengalami perubahan cuaca karena asphal ini bila kering sangat tahan terhadap perubahan cuaca.

D. PEMBUATAN ASPHALT DARI MINYAK BUMI.

Pembuatan asphal dari minyak bumi dapat dilakukan dengan berbagai cara yaitu sebagai berikut :

1. Penyulingan langsung.
2. Peniupan udara atau steam blowing.
3. Cara lain seperti proses ektraksi : propan deasphalting, pencampuran (blending), cracking.

Pembuatan asphal yang banyak dilakukan di Indonesia adalah cara peniupan dengan udara (steam).

1. Cara Penyulingan Langsung.

Crude oil dari jenis Naphthen disulung dalam suatu menara dengan satu atau dua tingkat.

Fraksi gasoline, kero, gasoil disuling pada kondisi atmospheric dengan suhu $\pm$ 300^{o}C. Penyulingan pada tahap kedua pada kondisi hampa dan uap (steam) diinjeksikan pada dasar kolom untuk membantu mengatur suhu untuk mencegah terjadinya cracking dan mencegah fraksi-fraksi ringan yang terikut didalam residu.

Asphal yang diperoleh dengan penyulingan tersebut residual asphal.

Untuk membuat asphal yang penetrasi rendah suhu kolom dapat dinaikkan $\pm$ 300^{o}C sampai batas-batas cracking tidak terjadi. Asphalt hasil penyulingan mempunyai kandungan asphalten rendah atau menunjukkan perubahan asphal yang besar dengan perubahan suhu.

2. Cara Peniupan (Blowing).

Bila Straigh Run Asphalt mempunyai kepekaan tinggi terhadap suhu maka asphalt dengan cara peniupan hasilnya kurang peka terhadap suhu.

Sebagai bahan baku proses adalah residu dari distilasi atmosferik.

Udara dan uap (steam) ditiupkan melalui residu panas 220 – 300^{o}C sehingga akan terjadi reaksi-reaksi kimia.

Reaksi utama yang terjadi disini adalah :

- Dehidrogenasi.
- Kondensasi.

Dari hidrokarbon molekul kecil sehingga terbentuk menjadi molekul yang lebih besar. Proses peniupan dapat dilakukan didalam still baik horisontal maupun vertikal sebagai hasil puncak adalah campuran gas-gas : CO_2, uap air dan sisa udara. Campuran tersebut dilewatkan kondensor dan gas-gas dapat mengembun ditampung sebagai asphalt distilate, sedangkan gas-gas yang tidak dapat mengembun dibuang atau dibakar. Lama peniupan (blowing) tergantung grate asphal yang diinginkan. Bila diinginkan asphal dengan penetrasi rendah, waktu peniupan diperpanjang. Produk asphalt umumnya proses peniupan 80 – 90% charge stock. Prosesnya sendiri dapat dilakukan secara batch atau kontinue dan kadang-kadang digunakan katalisator seperti pentaoksida (Ferry Chlorida).

Kegunaan katalis penta oksida meningkatkan mutu asphal mempunyai ketahanan lebih baik dari cuaca (ductility) dan pemakaian ferry chlorida memperpendek waktu peniuapan dan meningkatkan indek penetrasi tapi kurang disukai karena prosesnya membebaskan gas Hidrokarbon.

d. Kualitas Produk dan Data Penunjang.

Dengan umpan short residue (dari minyak mentah asal Timur Tengah) yang mempunyai titik didih > 550^{o}C dapat diperoleh air blow bitumen dengan data berikut :

Tabel : 7 - 1
Kualitas Produk

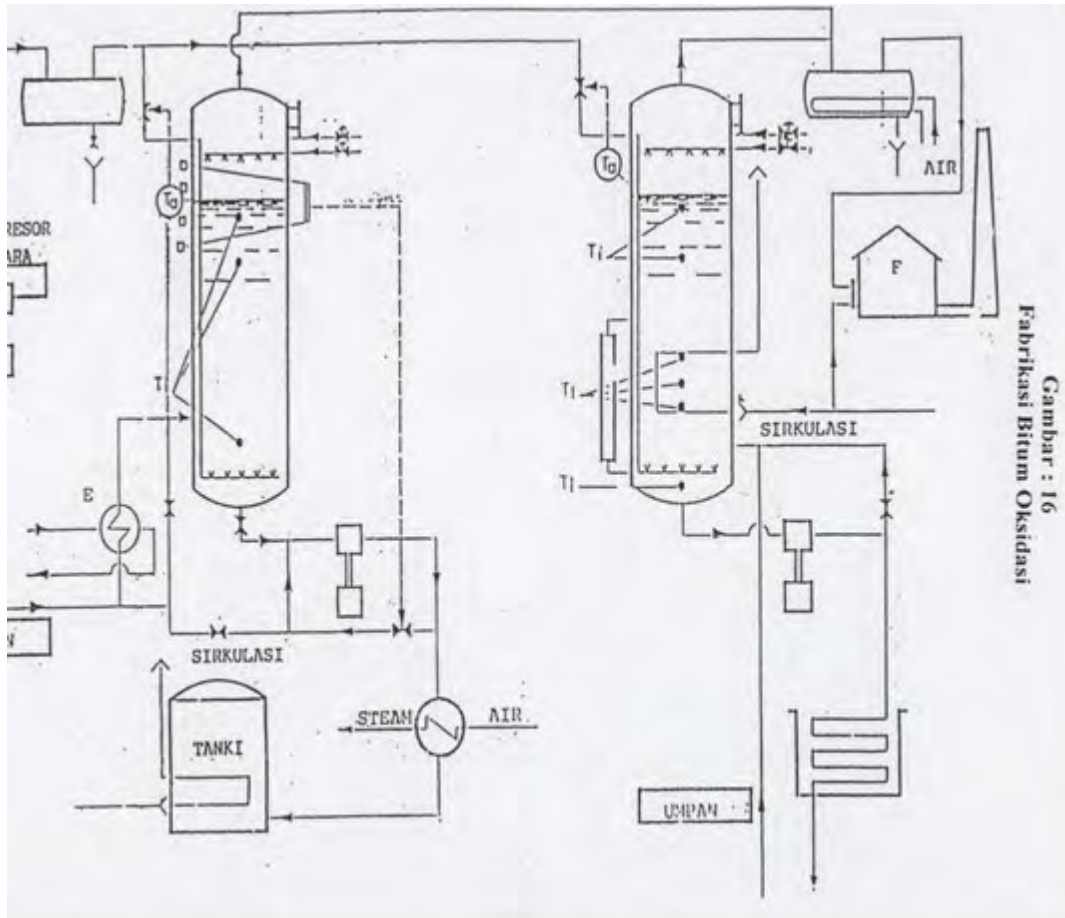
Penetrasi Grade, 25°C	80/100	60/70	40/50	20/30
Specific Gravity	1,030	1,033	1,036	1,038
Penetrasi, 25°C, mm/10	90	65	45	25
Softening Point, °C	45,5	49,5	55	64
Breaking Point	- 14	- 11	- 10	- 7
Konsumsi per metric ton feed :	990	1550	2330	3600
Air, Scf	4	7	10	15
Power, Kwh	± 160	± 160	± 160	± 160
BFW, ton/h	24	40	60	80
Fuel, MBtu				

(Catatan : breaking point, akan sangat tergantung pada lamanya waktu oksidasi, makin lama makin mudah patah).

e. Proses Alir.

Short Residu dipanaskan hingga 50°F dibawah flash pointnya dan dimasukkan kedalam blowing tower. Penghembusan udara dilakukan dengan jumlah ± 40 cuft setiap menit untuk setiap ton feed selama 15 – 24 jam, tergantung dari mutu produk yang diinginkan (makin lama, makin keras hasilnya).

Untuk pengamanan dalam pemrosesan tersebut serta untuk menghindari terjadinya oksidasi yang terlampau lanjut, kedalam blowing tower diinjeksikan pula blanket steam. Bila waktu oksidasi terlalu pendek, maka hasil aspalnya masih lunak dan sebaliknya.

Gas serta uap yang keluar dari atas tower discrub dengan air kedalam contact condensor dialirkan menuju flare.

Gambar : 7 - 1
Fabrikasi Bitum Oksidasi

LATIHAN SOAL :

1. Jelaskan macam-macam Asphal
2. Jelaskan tentang Asphal Semen
3. Sebutkan macam-macam Cut Back Asphal
4. Ceriterakan proses pembuatan Asphal dengan oksidasi.

BAB. VIII
ALKYLASI

A. PENDAHULUAN.

Secara umum reaksi alyklasi adalah pemasukan gugus alkyl radikal kedalam suatu molekul. Dalam petroleum industri adalah proses penambahan olefin sebagai gugus alkyl dalam iso butane. Hasil dari Alkylasi dari olefin dalam iso butane disebut alkylat yaitu campuran isomer senyawa oktane.

Alkylate mempunyai angka oktan 90 – 95 resert oktane clean dipakai sebagai component utama dalam avigas untuk reciprocating engine.

Proses alkylasi dan produk alkylat pada puncaknya pada perang dunia ke II dan mulai berkurang pada tahun 1950 an dimana mesin jet dan turbo propeler berkembang pesat dalam penerbangan. Tetapi proses ini berkembang kembali pada tahun 1970 an yang ditunjukkan untuk menghasilkan alkylat sebagai mogas component berhubung meningkatnya senyawa aromatic sebagai bahan baku petrokimia dan berhubungan dengan adanya undang-undang anti polusi.

1. Reaksi yang baik pada proses Alkylasi :

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH.H_2SO_4\text{-}CH_3$

Butena I as. Sulphate Butil Sulphate

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH.H_2SO_4\text{-}CH_3 + CH\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_3 \quad CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{ - }C(CH_3)_2\text{-}CH_3 + H_2SO_4$

Butil Sulphate as.Sulphate

2,2,4 trimethil Pentane

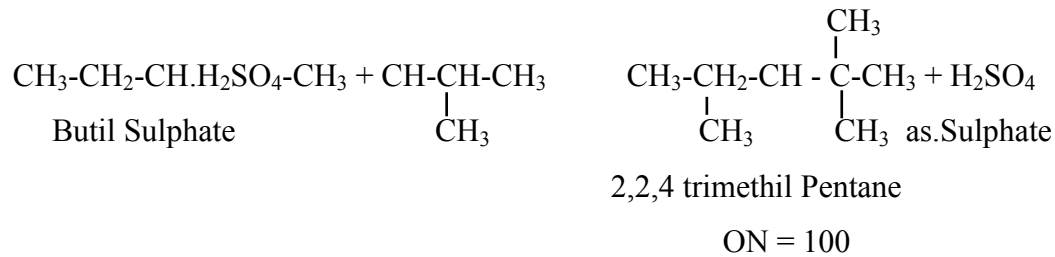
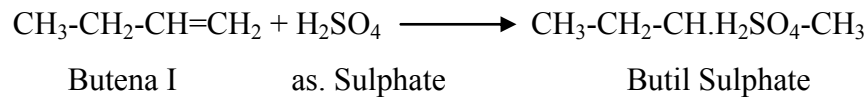
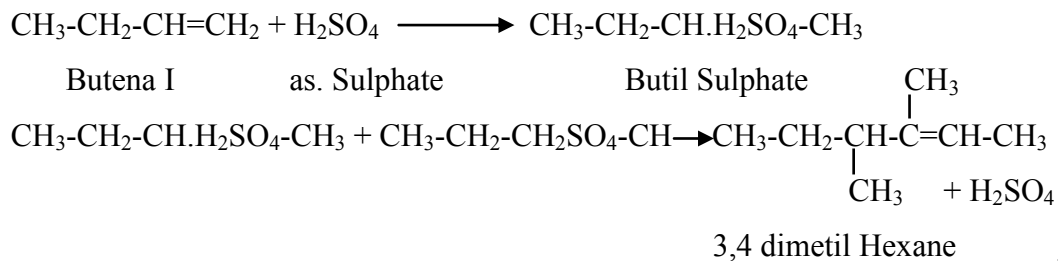
ON = 100

2. **Reaksi yang tidak baik :**

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH.H_2SO_4\text{-}CH_3$

Butena I as. Sulphate Butil Sulphate

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH.H_2SO_4\text{-}CH_3 + CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2SO_4\text{-}CH \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}C(CH_3){=}CH\text{-}CH_3 + H_2SO_4$

3,4 dimetil Hexane

MACAM

ACAM-MACAM ALKYLASI .

Ada dua macam Alkylasi yaitu :

1. Alkylasi Thermis.

   Sekarang tidak banyak mengambil peranan alasanya kondisi operasinya pada tekanan tinggi 200 sampai dengan 300 kg/cm^2

   Sebagai umpan adalah etilin yang baik untuk penambahan gugus alkyl, ini menimbulkan kesulitan karena produksi terbatas dibanding propeline (buteline). Sedangkan permintaan akan etiline untuk feed industri kimia sangat besar.

2. Alkylasi Katalis.

Proses ini dilakukan pada tekanan 2 sampai dengan 7 kg/cm^2 dengan temperatur 0 sampai dengan 10^{o}C.

Alkylasi ini ada dua macam alkylasi katalis yang terpenting :

a. HF Alkylasi.
b. H_2SO_4 Alkylasi.

Alkylasi H_2SO_4 dilakukan pada suhu rendah 0 s/d 10^{o}C sehingga operasinya diperlukan sistim refrigeren, alkylasi HF dapat dilakukan pada suhu biasa antara 28 s/d 35^{o}C sehingga tidak memerlukan system refrigeren tetapi katalis HF lebih mahal dari H_2SO_4.

Sebagai reaksi alkylasi ada bermacam-macam olefine yang dapat dipakai untuk menambah gugus alkyl pada iso butane antara lain :

- Propiline
- Butiline
- Pentiline

Tapi umumnya butiline yang dipakai untuk alkylasi iso butiline karena hasil alkylasi mempunyai ON yang tertinggi.

Pemakaian asam sulphate relatif lebih kecil sedikit.

Untuk feed stock terhadap alkylasi biasanya campuran dari butan butiline yang berupa iso butiline : butiline I, Butiline II, iso buan, normal butan sedikit butan dengan ini mungkin propan dan propiline dalam jumlah kecil sehingga reaksinya secara keseluruhan untuk mendapatkan hasil akhir sangat pendek.

Semua isomer tersebut akan bereaksi dengan iso butane dan alkylat yang dihasilkan umumnya terdiri berupa campuran dari :

1. 2,2,4 tri metil pentane
2. 2,2,3 tri metil pentane
3. 2,3,4 tri metil pentane

10 % lainnya terdiri atas campuran iso pentane, isomer-isomer hexan dan Heptan serta molekul-molekul lebih berat dari oktan.

Composisi isomer-isomer yang terdapat dalam alkylasi tergantung dari pada composisi feed stock dan kondisi operasi.

B. PENGARUH VARIABEL OPERASI.

Proses-proses variable yang mempengaruhinya antara lain :

1. Temperatur.
2. Tekanan.
3. Iso butane olefin ratio external.
4. Acid Hydro Carbon ration
5. Keasaman dari asam Sulphate.
6. Resident time.
7. Composisi feed stock.
8. Kadar iso butane didalam reakstor.

1. Temperatur.

Reaksi alkylasi yang baik pada suhu 0 s/d 20^{o}C, dibawah 0 menyebabkan kenaikan viscositas dan emolsi asam hydro carbon sehingga terjadi pembekuan asam sehingga mengganggu fluiditi.

Diatas 20^{o}C terjadi reaksi polimerisasi antara olefin akibatnya menambah konsumsi asam, mengurangi produk alkylate dan menurunkan angka oktan alkylate disamping itu terbentuk senyawa ester antara lain acid dan olefin yang menyebabkan korosi pada peralatan karena terurainya ester setelah pemanasan. Suhu reaksi alkylasi yang optimal adalah 4 – 16^{o}C.

2. Tekanan.

Tekanan tidak berpengaruh terhadap jumlah produk alkylat tetapi tekanan pada proses alkylasi harus cukup tinggi, maksudnya untuk mempertahankan agar hidro karbon tetap fase cair. Selama reaksi disamping itu bermanfaat untuk menjamin

aliran dari vesel ke peralatan berikutnya. Tekanan operasi pada alkylasi adalah 100 s/d 200 psig.

3. **External Iso Butane.**

   Ratio iso butan butiline dalam feed ke reaktor dipertahankan antara 5 s/d 6.

   Pada ratio dibawah 3 ½ ini berarti bahwa olefine berlebihan, maka akan terjadi reaksi polimerisasi akibatnya konsumsi dari asam akan naik produk alkylat berkurang serta angka oktan turun.

4. **Ratio Acid Hydro Carbon.**

   Tidak berpengaruh besar pada hasil dan mutu alkylat dan acid lain, walaupun demikian 50 – 60 % vol acid dipertahankan pada inlet reaktor.

   Pada 40 – 43% vol acid akan terjadi inversi fase emulsi dari hydro asam menjadi asam hidro carbon ini akan menghasilkan emulsi yang stabil yang akan menyulitkan pemisahan asam hidrokarbon hasil dari reaktor.

5. **Keasaman H_2SO_4 (% H_2SO_4).**

   Pada konsentrasi dibawah 88% berat akan terjadi polimerisasi antara butiline sehingga akan mengurangi hasil alkylat. Demikian juga kualitas dan acid lain. Nitril ester akan menaikkan kecepatan korosi alat-alat dan ini terjadi pada konsentrasi dibawah 88% makin tinggi % acid pada dasarnya makin besar produk alkylat serta mutunya dan makin besar acid lainnya.

   Dalam praktek konsentrasi dipertahankan antara 90 s/d 96%.

6. **Resident Time.**

   Untuk alkylasi butiline terhadap iso butane resident time yang optimal adalah 30 menit. Resident time yang lebih besar 30 menit akan mengurangi produk alkylasi karena terpecahnya alkylat olefine.

7. **Composisi Feed Stock.**

   Macam olefin yang akan dipakai sebagai gugus alkyl mempengaruhi produk alkylate, kualitas dan acid lain.

   Pada kondisi yang sama hasil dari alkylasi olefin akan berbeda.

8. **Kadar Iso Butane dalam Reaktor Fluent.**

   Ini merupakan petunjuk (indikator) jumlah deluent yang ada dalam sistim reaktor makin besar kadar iso butane dalam reaktor efluent makin besar yield (produk) ON dari alkylate dan makin besar acid life (umur asam).

   Pengaruh impurities dari feed stock terhadap umur asam dan kualitas produk.

   Impurities yang berpengaruh dalam reaksi alkylasi antara lain :

   a. Deluent.
   b. Mercaptan.
   c. Butadine.
   d. Air.

a. **Deluent.**

   Yang bersifat deluent dalam feed stock adalah n parafine : normal butan, n pentane. Deluent ini tidak ikut mengambil bagian dalam reaksi tapi merupakan suatu penghalang kontak antara iso parafine dan mengambil kapasitas alat pendingin sehingga makin besar jumlah deluent akan mengurangi kapasitas alkylat.

   Pada deluent dapat dikontrol dengan iso butane dalam reaktor exfluent.

b. **Mercaptan.**

   Ini termasuk senyawa yang tidak diinginkan dalam feed stock karena menyebabkan pemakaian asam sulphate bertambah (berarti acid life) turun

karena asam sulfat itu bisa berreaksi dengan mercaptan membentuk asam bi sulfida.

Demikian juga ON berkurang dan menambah korosi pada alat-alat.

Oleh karena itu feed stock harus dibersihkan dari mercaptan.

c. **Butadine.**

Adanya butadine dalam feed stock akan mengakibatkan kenaikan pemakaian asam, karena akan mengencerkan asam sulphate.

Tetapi pemisahan butadine dalam feed stock prosesnya mahal.

d. **Air.**

Adanya air dalam feed stock akan mengencerkan asam sulfat dengan sendirinya akan berakibat akan menaikkan korosi asam.

Usaha untuk menghilangkan pengaruh air diantaranya dipasang drayer sebelum kontak dengan acid atau dipasang satler untuk memisahkan air yang dibawa.

Resident time = volume acid emulsi dalam reaktor zone dibagi volume olefine feed/jam.

C. BAGIAN-BAGIAN UNIT ALKYLASI.

Suatu unit Alkylasi umumnya terdiri dari 4 bagian yaitu :

1. Pengadaan feed.
2. Reaktor.
3. Refregeration
4. Treating
5. Fraksionasi dan Kadang-kadang dilengkapi dengan bagian pembuatan asam sulphate.

1. **Pengadaan Feed.**

   Bagian ini dapat dipisahkan dari unit Alkylasi biasanya campuran olefin dan iso butan yang didapat dari unit-unit tidak cukup mengandung iso butan untuk reaksi alkylasi yang baik terutama bila feed tersebut didapat dari unit-unit perengkahan maka biasanya dilakukan terlebih dahulu pengurangan kadar olefin atau penambahan iso butan dalam feed. Pengurangan kadar olefin dapat dilakukan dengan reaksi polimerisasi dalam poly plant sebagian besar olefine membentuk polymer gasoline. Operasi ini dilakukan baik didalam poly plant demikian juga pencucian feed dengan soda dapat dilakukan di unit tersebut.

2. **Reaktor.**

   Bagian ini berfungsi mengadakan reaksi antara iso butan dengan olefin (butylin) membentuk alkylasi dengan katalis H_2SO_4 pada kondisi temperatur 7 – 10^oC, reaktor yang dipakai berupa kolom vetikal dilengkapi piringan-piringan berlubang kecil vaporated plate.

   Vaporated plate digunakan untuk mendapatkan mixing yang baik antara hidrokarbon dan asam sulphat.

   Didalam reaktor jenis ini mixing tersebut digunakan oleh pompa emulsi sirkulasi. Fresh feed dicampur dengan iso butan untuk mendapatkan ratio iso butan dengan butilin kemudian diinjeksi dengan H_2SO_4 sebagai pembentuk emulsi.

3. **Refregeration.**

   Bagian ini berfungsi untuk mendapatkan suhu rendah yang diperlukan untuk reaksi alkylasi.

   Refregerator yang dipakai adalah propan yang baik yaitu bebas air karena air didalam propan dapat menyebabkan kebuntuan dalam systim akibatnya pembekuan air pada suhu rendah kadar propan dalam refregeren minimum 90%.

4. **Treating.**

Bagian ini berfungsi menetralkan acid yang terdapat pada reaktor produk dengan coustik soda sebelum dipisahkan didalam bagian fraksinasi.

Untuk menghilangkan coustik soda yang terbawa reaktor prodak setelah coustik washing biasanya dilakukan water washing.

5. **Fraksinasi.**

Bagian ini berfungsi memisahkan propan, iso butane dan normal butan dari alkylat dan juga memisahkan light alkilat dan heavy alkylat.

D. PROSES ALIR.

Feed dipompakan masuk kereaktor, sebelum masuk reaktor bersama-sama dengan recycle isobutane. Total feed masuk ke feed produk HE dimana feed mengalami pendinginan pendahuluan samapi 25^{o}C, sedangkan reaktor produk mengalami pemanasan 10 – 30^{o}C selanjutnya feed ditampung didalam settling water untuk memisahkan air.

Dari feed settler, feed masuk ke pompa sirkulasi reaktor bersama-sama dengan asam dan recycle reaktor produk (emulsi) dipompa melalui propan chiller untuk didinginkan sampai 10^{o}C lalu masuk reaktor.

Bottom dari reaktor merupakan reaktor produk sebagian disirkulasikan kembali ke dalam reaktor melalui propan chiller dan sebagian yang lain dengan tekanan reaktor mengalir ke acid separation dimana terjadi pemisahan asam sulfat dari HC hasil reaksi secara perbedaan berat jenis settling asam sulfat yang terpisah masuk ke pompa sirkulasi reaktor dipakai kembali sebagai katalis.

Reaktor produk yang berupa HC dari bagian katalis separator dengan kekuatan tekanan mengalir ke separator akhir merupakan pemisahan terakhir dari HC asam yang terpisah pada acid separator akhir biasanya berupa sludge (lumpur) selanjutnya dikirim ke treating unit untuk dinetralkan dengan spent coustik sebelum dibuang sebagai waste deposal kadang-kadang spent acid dibakar.

Reaktor produk berupa HC pada bagian atas acid separator akhir dipompakan melalui feed produk HE masuk ke soda mixer selanjutnya masuk kedalam soda settler

didalam coustic settler ini. Didalam coustik settler soda dipisahkan pada bagian bawah dan dipompa dengan sirkulasi dipompakan kembali ke coustik mixer untuk mengatur kadar NaOH dalam coustik settler tersebut maka penambahan fresh coustik dan pembuangan coustik diperlukan minimum kadar NaOH dalam spent soda adalah 40 mgr/l.

Reaktor produk yang telah netral dari asam terpisah pada bagian atas coustik settler langsung dipompa pada bagian fraksinasi (distilasi). Kadang-kadang sebelumnya masuk ke water wash drum sebelum masuk ke bagian fraksinasi.

Bagian-Bagian Fraksinasi (Distilasi).

1. Stabilizer Column : berfungsi memisahkan produksi campiran normal butan, iso butan, propan dan alkylat.
2. De iso butanizer : berfungsi memisahkan normal butan dari campuran iso butan dan propan.
3. De propanizer column : berfungsi memisahkan propan dan iso butan.
4. Reran Tower : berfungsi memisahkan light alkylat dan heavy alkylat.

Reaktor produk yang telah dinetralkan dari asam masuk ke stabilizer kolom hasil puncak berupa campuran normal butan, iso butan dan propan.

Campuran ini sebagai feed debutanizer kolom sedang botom produk masing-masing ke aliran. Hasil puncak debutanizer kolom sebagai feed de propanizer kolom sedang hasil botom yang berupa normal butan ditampung dalam storage tank sebagai LPG butan. Hasil puncak depropanizer berupa propan ditampung dalam storage tank sebagai LPG propan.

Hasil botom sebagai iso butan disirkulasi ke reaktor sebagai recycle untuk mengatur ratio iso buta butilin didalam feed ke reaktor.

Produk dari aliran kolom hasil puncak berupa light alkilat sebelum ditampung melalui proses soda washing light alkilat inilah yang merupakan sebagai hasil utama komponen pembuatan Avigas. Sedangkan heavy alkilat dari botom kolom ditampung dalam tangki sebagai light slop.

Tabel : 8 – 1
Variabel Operasi

Kenaikan dari	Pengaruh thd ON dan Produk Alkilat
Feed Rate :	Turun
Temperatur	Turun
Konsentrasi asam	Naik
Ratio C_4 – produk	Naik
Reactor mixing energi	Naik
Ratio asam HC	Naik
Kenaikan dari	**Pengaruh thd umur Katalis**
Asam dalam feed	Turun
Di olefin dalam feed	Turun
Ethylen dalam feed	Turun
Hydrocarbon teroksidasi dalam	Turun
feed	Naik
Effisiensi dalam settling	Naik
Konsentrasi H_2SO_4 segar	

Tabel : 8 - 2
Alkylasi beberapa Macam Olefine.

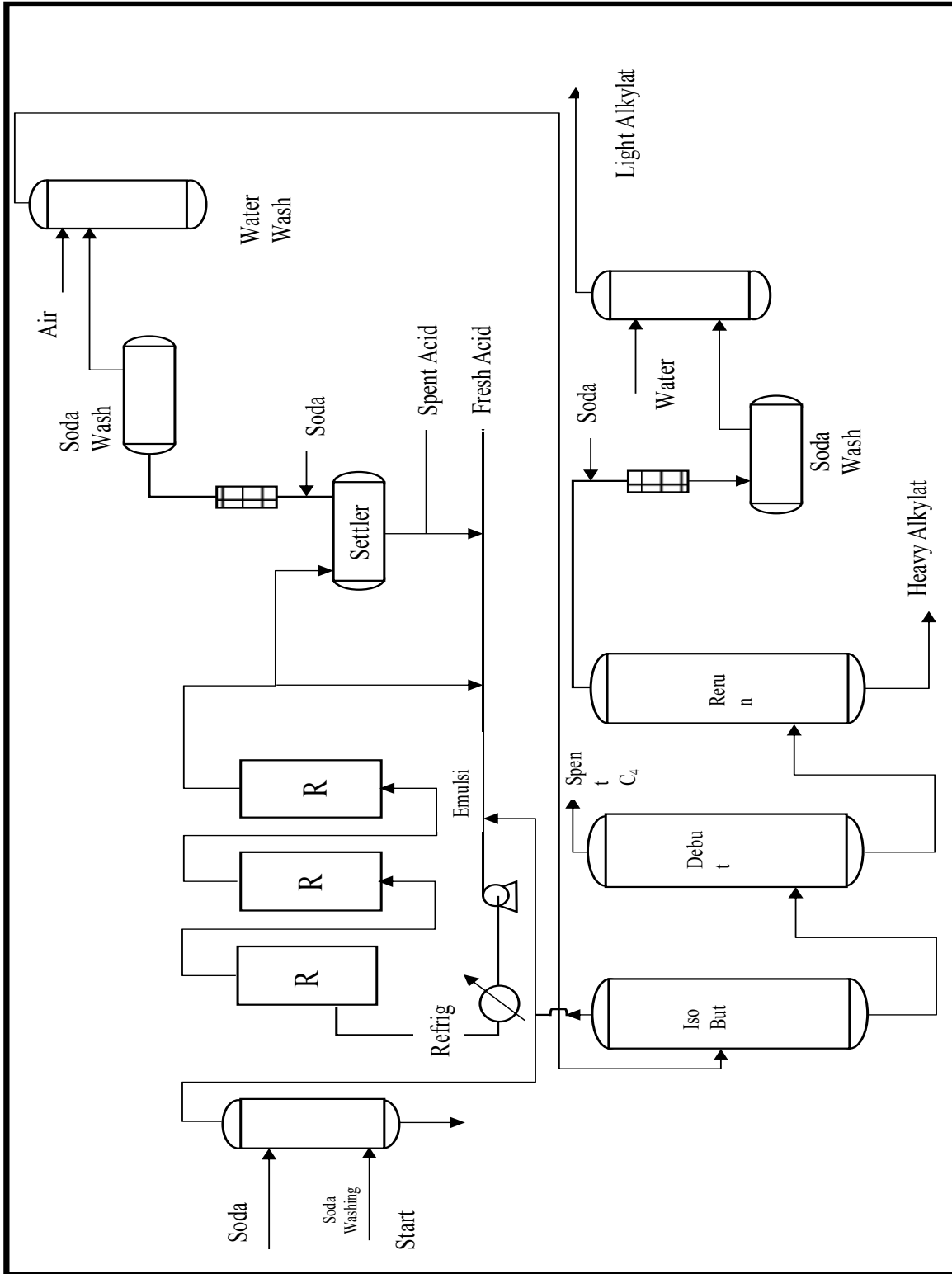
% Vol	Propylin	Butylin	Pentylin
% vol alkylat terhadap olefin feed	160	170	165

% 360°F aviation alkylat thd total alkylat Kebutuhan asam lbs 98%/bbl total alkylat	95 3 - 4	95 0,5–1,6	90 1,5-2
% Vol	Propylin	Butylin	Pentylin
Analisa dari 360°F EP cut			
° API	73	70	67
50% off pd …… °F	200	225	250
RVP (psig)	4	3	2
Bromine Number	1	1	1
ASTM, ON clear	87 – 89	93	88 – 90
ASTM ON + 4 cc TEL	103-105	107,5	104-105

Biasanya campuran olefine dan iso butan yang didapat dari unit tidak cukup mengandung iso butan untuk reaksi alkylasi yang baik. Terutama apa bila feed didapat dari unit-unit perengkahan. Maka biasanya dilakukan lebih dahulu pengurangan iso butylin. Pengurangan kadar olefin dapat dilakukan dalam polimer sehingga olefin membentuk polimer gasolin.

Dengan adanya poly plant maka pencucian feed pada soda dapat dilakukan pada unit tersebut. Sebagian emulsi didinginkan dalam refrigerent masuk ke dalam reaktor. Disinilah terjadinya reaksi alkylasi pada temperatur 35 – 40°F.

Sesudah dari reaktor hidro karbon di pisahkan dalam settler drum kemudian dicuci dengan soda dan air dari sini kemudian masuk ke kolom fraksinasi.

Flow Schema Alkylasi

BAB. IX
THERMAL CRACKING

A. UMUM

Dengan penemuan-penemuan baru dalam bidang transportasi kendaraan bermotor, maka selama dan terutama sesudah perang Dunia I kebutuhan gasoline meningkat baik dalam jumlah maupun mutunya.

Pengadaan gasoline dari minyak bumi tak mungkin lagi hanya dilakukan secara straight run distilation saja.

Kenaikan jumlah crude yang diolah, berarti fraksi berat serta residue tersedia bertambah banyak sedang pemakaiannya pada saat itu masih terbatas. Hal ini ikut mendasari pemikiran penemuan proses cracking.

Dengan ditemukannya proses cracking yang didahului dengan thermal cracking dan untuk kemudian diikuti dengan catalitic cracking, fraksi berat dari hasil pengolahan minyak sebagian dapat diconversi menjadi gasoline, serta mutunya bertambah baik.

Straight run gasoline banyak mengandung senyawa-senyawa parafine dan naphthene, sedangkan gasoline hasil thermal cracking banyak mengandung senyawa-senyawa olefine dan sebagaian aromatic sementara gasoline hasil proses catalytic cracking banyak mengadung senyawa-senyawa aromatic dan sebagian olefine yang berarti gasoline hasil cracking lebih baik. Lebih-lebih gasoline hasil proses catalytic cracking mempunyai angka oktan yang lebih tinggi dibandingkan dengan straight run gasoline maupun thermal cracking. Proses thermal cracking ditemukan pada tahun 1910 oleh Dr. William M. Burton dan Plant komersial dimulai tahun 1913.

Pada saat itu sampai dengan tahun-tahun sebelumnya Perang Dunia II, proses thermal cracking merupakan jantungnya industri minyak yang ada.

Tetapi dengan ditemukannya Proses Catalytic Cracking oleh E. Houndry pada tahun 1947, maka proses thermal cracking berangsur-angsur digantikan oleh proses catalytic cracking.

Dalam pengembangannya kemudian proses thermal cracking dapat ditujukan untuk :

1. Pembuatan olefine rendah.
2. Pembuatan viscositas fuel oil.
3. Pembuatan coke.

B. THERMAL CRACKING UNTUK PEMBUATAN BENSIN.

1. Reaksi Thermal Cracking.

Thermal cracking biasanya dilakukan pada suhu yang tinggi berkisar antara 455^{o}C samapai dengan 730^{o}C (851 ^{o}F - 1346^{o}F) pada tekanan sampai 1000 psig. Secara komersial, proses thermal cracking terhadap petroleum fraksi berat dan residue dilakukan pada suhu tinggi antara sekitar 500^{o}C dan tekanannnya antara 10 kg/cm^{2} samapai dengan 25 kg/cm^{2}.

Cracking merupakan suatu phenomena dimana minyak molekul besar dipecah secara thermis menjadi minyak yang molekulnya lebih kecil (titik didihnya rendah), pada saat yang bersamaan molekul-molekul yang relatif akan bereaksi dengan molekul-molekul yang lain sehingga terbentuk molekul yang besar bahkan lebih besar dari feed stocknya.

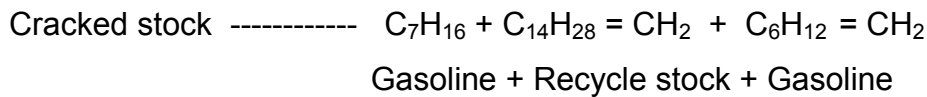
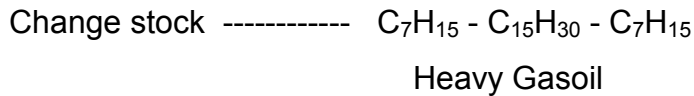
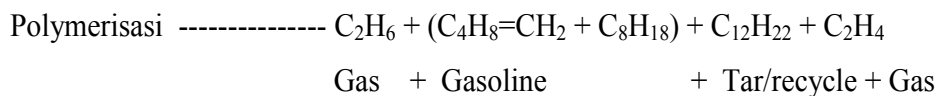
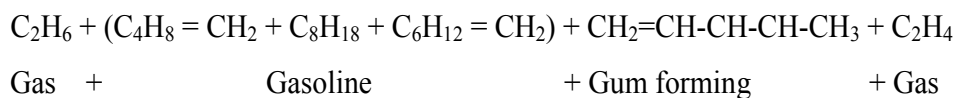
Molekul-molekul yang lebih stabil meninggalkan system sebagai cracked gasoline (pressure distillate) dan yang reaktif akan berpolymerisasi membentuk cracked fuel oil dan bahkan coke. Walaupun hasil utama dari cracking plant adalah gasoline, namun dihasilkan juga minyak intermediate yang boiling range nya antara gasoline dan fuel oil. Intermediate ini disebut recycle stock, yang dapat ditahan dalam cracking system sehingga mengalami dekomposisi dengan merecyclekannya

didalam sistim yang kontinyu. Produksi dari intermediate stock dapat diilustrasikan dengan reaksi kimia umum sebagai berikut :

Change stock ------------ C_7H_{15} - $C_{15}H_{30}$ - C_7H_{15}
Heavy Gasoil

Cracked stock ------------ $C_7H_{16} + C_{14}H_{28} = CH_2 + C_6H_{12} = CH_2$
Gasoline + Recycle stock + Gasoline

More Cracking ------------
$C_2H_6 + (C_4H_8 = CH_2 + C_8H_{18} + C_6H_{12} = CH_2) + CH_2{=}CH\text{-}CH\text{-}CH\text{-}CH_3 + C_2H_4$
Gas + Gasoline + Gum forming + Gas

Polymerisasi --------------- $C_2H_6 + (C_4H_8{=}CH_2 + C_8H_{18}) + C_{12}H_{22} + C_2H_4$
Gas + Gasoline + Tar/recycle + Gas

Walau reaksi-reaksi selama cracking mungkin tidak terjadi persis seperti tersebut diatas, akan tetapi rekasi-rekasi tersebut cukup mewakili reaksi keseluruhan yang terjadi selama cracking.

Jadi ada 2 type reaksi umum yang terjadi yaitu :

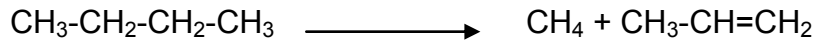
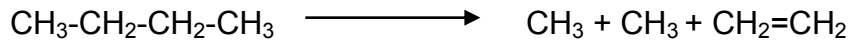
a. Rekasi primer.
   Reaksi primer yaitu reaksi dekomposisi dari molekul besar menjadi molekul yang lebih kecil.
b. Rekasi sekunder.
   Reksi dimana produk-produk yang aktif berpolymerisasi membentuk material yang besar (berat).
   Pada saat yang bersamaan hasil polymerisasi akan mengalami dekomposisi menjadi molekul-molekul yang lebih kecil.

a. Reaksi Primer.

Reaksi primer dijelaskan oleh hasil percobaan Hurd dan Spence pada dekomposisi dari n butane pada 600°C (1112°F).

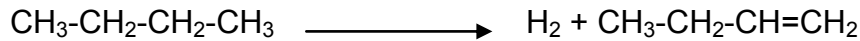
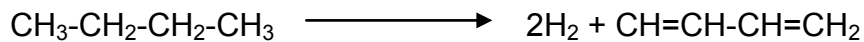
$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_4 + CH_3\text{-}CH\text{=}CH_2$

Dan

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_3 + CH_3 + CH_2\text{=}CH_2$

Pada 600°C reaksi pertama terjadi sampai 55% dan yang kedua sampai 40%
Rekasi-reaksi dehydrogenasi menjadi butane atau butadiene kurang dari 5%
Reaksi-rekasi dehydrogenasi sebagai berikut :

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \longrightarrow H_2 + CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH\text{=}CH_2$

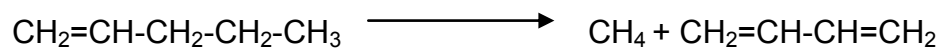
Dan

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \longrightarrow 2H_2 + CH\text{=}CH\text{-}CH\text{=}CH_2$

Hydrocarbon olefin biasanya tidak terdapat dalam raw petroleum stock dan karenanya dekomposisi dari olefin dikategorikan sebagai reaksi dekomposisi sekunder.

b. Reaksi Sekunder.

- Cracking lebih lanjut dari olefin menjadi diolefine dan parafine.

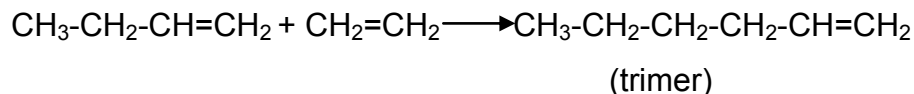
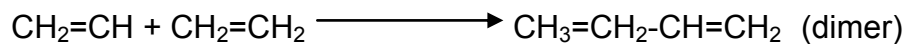
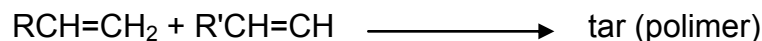
  $CH_2\text{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_4 + CH_2\text{=}CH\text{-}CH\text{=}CH_2$

  $CH_2\text{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + H_2 \longrightarrow CH_4 + CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH\text{=}CH_2$

- Polymerisasi dari senyawa-senyawa olefin yang terbentuk menghasilkan olefin yang berat molekulnya lebih besar, misalnya :

  $CH_2\text{=}CH + CH_2\text{=}CH_2 \longrightarrow CH_3\text{=}CH_2\text{-}CH\text{=}CH_2$ (dimer)

  $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH\text{=}CH_2 + CH_2\text{=}CH_2 \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH\text{=}CH_2$ (trimer)

  atau

  $RCH\text{=}CH_2 + R'CH\text{=}CH \longrightarrow$ tar (polimer)

- Cyclisasi olefin yang lebih besar menjadi naphthene.
- Dehydrogenasi Naphthene menjadi hydrocarbon aromatic.
- Kondensasi molekul-molekul aromatic membentuk tar atau coke.

Reaksi cracking disini pada dasarnya meliputi reaksi-reaksi dekomposisi, polymerisasi dan kondensasi.

Prolich dan Fueton menyimpulkan bahwa hydrocarbon parafine adalah yang paling rendah kestabilanya dan kemudian urutannya adalah : olefine, diolefin, naphthene dan aromatic. Hal ini berlaku pada suhu cracking 750^{o}F - 1100^{o}F dan pada senyawa-senyawa yang berat molekulnya sama.

Selanjutnya atas dasar percobaan yang telah dilakukan dapat diperoleh suatu pedoman bahwa crackability / thermal stability dari anggota-anggota dari semua kelas-kelas hydrocarbon akan turun dengan kenaikan berat molekulnya.

Natural crude pada dasarnya merupakan composisi senyawa hydrocarbon dengan kombinasi-kombinasi yang berbeda, oleh karena itu dalam banyak hal tidak dapat dikatakan dengan pasti termasuk dalam hydrocarbon kelas mana.

Dari hasil penelitian/study yang mendalami serta percobaan-percobaan atas proses dekomposisi terhadap hydrocarbon murni telah dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

a. Parafine.

Pada temperatur yang sedang, tekanan yang rendah serta waktu kontak yang relatif pendek, cracking untuk parafine rantai lurus hanya akan terjadi reaksi tingkat pertama. Reaksi ini meliputi terjadinya pemecahan ikatan carbon-carbon yang ada dan secara tidak teratur menghasilkan olefine yang banyak mengandung ethyline dan propylene, serta parafin yang mengandung ethane dan methane.

Pada tekanan yang lebih tinggi pembagian hydrocarbon yang dihasilkan mengarah ke komponen-komponen yang mempunyai berat molekul lebih besar

disamping terjadinya reaksi tingkat kedua yang ditandai dengan pembentukan senyawa diolefine. Cracking pada parafine bercabang mempunyai sifat pembentukan ethane yang rendah.

b. Olefine.

Pada tekanan yang rendah serta temperatur sedang ataupun tinggi, secara garis besar distribusi hasilnya menyerupai dengan parafine yang sesuai, hanya disini dihasilkan pula senyawa diolefine.

Sementara itu pada tekanan yang lebih tinggi dan temperatur yang sedang makin terlihat peranan polymerisasi. Adanya inter reaksi antara diolefine dari mono olefine akan mengakibatkan terjadinya pembentukan senyawa-senyawa siklis, yang dengan adanya dehydrogenasi akan memungkinkan terbentuknya senyawa aromatic.

c. Naphthene.

Dalam minyak bumi senyawa naphthene kebanyakan berada sebagai derivat cyclopentane dan cyclohexane dengan rantai cabangnya yang panjang.

Dalam cracking senyawa inti dapat dikataklan tetap, sementara rantai cabang mengalami perubahan sebagai senyawa parafines.

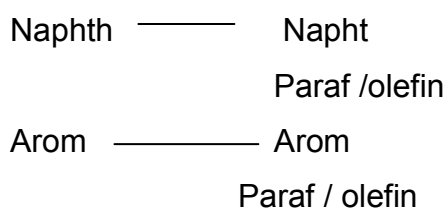
Dalam langkah pertama akan terbentuk naphthen dengan cabang parafine atau olefine yang pendek, dan senyawa parafine atau olefine.

Selanjutnya pemecahan rantai cabang masih mungkin terjadi lagi sampai hanya terdapat naphthene dengan methyl atau tanpa cabang sama sekali.

Naphth ——— Napht

Paraf /olefin

Arom ——— Arom

Paraf / olefin

Untuk beberapa hal dehydrogenasi dengan membentuk aromatic dapat terjadi bersamaam dengan de alkylasi tadi.

d. Aromatic.

Reaksi cracking pada senyawa aromatic terutama merupakan reaksi de alkylasi yang proses terjadinya menyamai senyawa naphthene.

Dalam peristiwa selanjutnya kondensasi antara aromatic dengan olefine atau antara aromatic itu sendiri akan menghasilkan aromatic polymer. Kondensasi lebih lanjut akan membentuk senyawa carbonuoes tertutup yang komplex berupa senyawa asphaltic dan coke.

e. Senyawa-senyawa Sulphur, Oxygen dan Nitrogen.

Pada umumnya kandungan senyawa sulphur dalam fraksi suatu crude oil akan makin besar pada kenaikan titik didihnya. Senyawa sulphur yang mungkin terkandung dalam heavy distilate dan residue akibat cracking akan terpecah menjadi molekul yang lebih kecil.

Variasi senyawa thiopene, mercaptane dan H_2S yang merupakan senyawa-senyawa tersebut dapat merupakan salah satu masalah yang cukup menyulitkan dalam treating dari pada cracked gasoline.

Dalam minyak bumi senyawa oxygen biasa berada dengan sifat sebagai asam. Senyawa tersebut biasanya meliputi senyawa-senyawa aliphatic, cyclo parafine, asam carboxylic dan phenol. Dalam hal pada umumnya hasil cracking akan lebih banyak mengandung phenols, yang diperkirakan berupa phenol rendah karena dalam cracking phenol tinggi akan bersifat stabil.

Cracking senyawa nitrogen baru sedikit sekali diketaghui, disamping biasanya nitrogen yang terkandung dalam minyak bumi relatif adalah kecil. Hasil suatu cracking kemungkinan akan dapat mengandung revat senyawa pyridine atau senyawa-senyawa sejenisnya, yang dalam cracking tidak mengalami pemecahan pada rantai tertutupnya.

2. Pengaruh Kondisi Cracking.

Seperti telah diuraikan dimuka, thermal cracking pada dasarnya meliputi proses dekomposisi, polimerisasi dan kondensasi.

Karena dalam cracking terhadap straight run stock seperti residue atau heavy distilate gasoline, cracked distilate, cracked residue serta sedikit coke.

Beberapa faktor yang dapat mempengaruhi hasil cracking adalah :

a. Macam feed stock
b. Waktu cracking
c. Temperatur.
d. Tekanan
e. Recycle Ratio.

a. Feed Stock.

Macam feed stock merupakan salah satu variable yang penting dalam suatu cracking. Crackbility dari hasil-hasil minyak bumi tergantung pada boilling range dan komposisi kimiawinya yang ada.

Suatu faktor yang biasa dikenal dengan istilah faktor UOP yaitu :

$$K = \frac{T^{1/3}}{S}$$

Dimana :

T = Molal average absolute boilling point (^{o}R)

S = Specific Gravity pada 60/60^{o}F

Ternyata tidak dapat digunakan sebagai ukuran derajat crackbility sebab untuk fraksi yang berbeda dari crude yang sama harga faktor tersebut secara praktis dapat dikatakan sama.

Untuk perkiraan pengaruh feed stock dalam cracking, kemudian diajukan suatu factor sederhana yaitu

$T^{1/3}$

$$C = \frac{\qquad}{S}$$

Dimana :

T = Molal average absolute boilling point (^{o}K)

S = Specific Gravity pada 60/60^{o}F

Dalam tabel dibawah ini terlihat bahwa ada sesuatu korelasi antara faktor C dengan derajat crackability. Akan tetapi samapai sekarang khususnya untuk residual cracking, perkiraan tersebut belum dapat digunakan secara sempurna.

Tabel : 9 - 1
Factor C Dengan Derajat Crackbility

Stock	Average Boilling Point (^{o}K)	SG 60/60^{o} F	Fakto r T/S	Perkiraan Temp. Cracking yang diperlukan
Straight run tops	333 - 273	0,670	497	570 - 580
Naphthenic base	398 - 273	0,750	531	530 - 550
gasoline	398	0,730	545	520 - 540
Parafine base gasoline	573	0,900	637	
Naphthenic base gasoil	573	0,860	666	
Parafine base gasoil	513	0,800	641	510 – 520
Naphthenic base	513	0,830	618	
kerosine	297	0,584	468	600
Parafine base kerosine	354	0,885	452	620
Butane	255	0,885	398	750
Cyclohexane				
Benzene				

b. Waktu.

Proses cracking merupakan kombinasi dari sejumlah reaksi yang bermacam-macam sehingga tidak mungkin untuk mengukur kecepatan reaksi matematis secara sempurna tetapi dengan melakukan perumpamaan terjadinya :

- gas
- gasoline
- dan hasil-hasil cracking lainnya.

Tetapi dengan melakukan beberapa perumpamaan, maka terjadinya gas, gasoline dan hasil-hasil cracking lainnya ternyata mengikuti persamaam **"First order Reaction Rate"** (temperatur konstant).

$$-\,dx/dt = K\,(A-X)$$

atau

$$K = 1/t \;\ln A/\,A-X$$

Dimana :

K = konstant kecepatan reaksi

t = waktu reaksi, sec

A = konsentrasi awal dari produk/hasil

X = jumlah hasil yang didapat dalam waktu t.

c. Temperatur.

Temperatur merupakan salah satu faktor yang sangat menentukan dalam cracking. Suatu hubungan theoritis antara konstante kecepatan reaksi K dengan temperatur T diberikan dalam persamaan Arrhenius :

$$d \ln K/\,d\,T = E\,/RT^2$$

$$\text{atau } \ln K = -\,E\,/\,RT + C$$

Dimana :

K = konstante kecepatan reaksi

T = temperatur absolute, ^{o}K

R = konstante gas = 1,985

E = activation energy, cal

C = konstante

Khusus untuk cracking gasoil persamaan diatas akan menjadi :

$$Ln\ K = (55.000 / RT) + 30$$

Secara sederhana pengaruh temperatur pada cracking dapat dilakukan bahwa makin tinggi temperatur maka makin banyak gas dan gasoline yang dihasilkan dan makin sedikit recycle yang didapat.

Tetapi pembentukan coke akan bertambah cepat terjadinya.

d. Tekanan.

Secara teoritis pada reaksi tingkat pertama, konversi persatuan waktu dapat dikatakan tidak tergantung pada tekanan dimana tidak mempengaruhi konversi persatuan waktu dari cracking.

Tetapi pada reaksi tingkat kedua dimana terjadi polymerisasi dan kondensasi pengaruh tekanan akan terlihat.

Tekanan dimaksudkan untuk mengatur waktu reaksi, lagi pula mempunyai pengaruh yang besar terhadap sejumlah feed stock yang harus ditahan sebagai cairan didalam dapur.

Adapun gambaran pengaruh tekanan dalam cracking dapat dikemukanan bahwa tekanan yang rendah (6 - 20 atm) akan dihasilkan banyak gas dan sedikit gasoline. Dan pada tekanan yang tinggi (20 - 60 atm) akan dihasilkan sedikit gas dan banyak gasoline.

e. Recycle ratio.

Untuk pengaturan hasil yang didapat khususnya untuk mempertinggi hasil gasoline, proses cracking biasanya dilengkapi dengan sistim recycle. Pengertian recycling disini setelah terlebih dahulu didinginkan dibawah temperatur reaksi cracking. Derajat recycling biasanya dinamakan recycle ratio yaitu perbandingan antara jumlah feed ke furnace dikurangi fresh feed dibandingkan terhadap fresh feed nya.

$$\text{Recycle Ratio} = \frac{\text{Total feed to furnace} - \text{fresh feed}}{\text{Fresh Feed}}$$

Recycle ratio dapat dikontrol dengan mengubah kondisi operasi atau mengeluarkan sebagian dari recycle product. Dengan memilih recycle ratio yang tepat, crack per pass melalui furnace akan dapat dikontrol untuk sesuatu yang tertentu.

Persamaan ini hanya dapat dipakai dalam proses cracking dengan mengumpamakan X = jumlah gas dan gasoline yang terjadi, dan (A-X) jumlah cracked residue. Tentu saja hubungan ini hanya bersifat perkiraan, karena gas dan gasoline hanyalah sebagian dari hasil-hasil cracking.

Pengaruh hasil gasoline sendiri atas waktu cracking tergantung juga pada feed stock yang dicraked

Sementara itu secara sederhana pengaruh waktu dalam cracking dapat disimpulkan pula : makin lama waktu yang diberikan untuk pemecahan, maka makin sedikit hasil gasoline yang didapat sementara hasil Tar dan coke akan bertambah. Hal ini terjadi karena setelah terjadi pemecahan, maka akan bertambah. Hal ini terjadi karena setelah terjadi pemecahan, maka akan terjadi pula polymerisasi antara senyawa-senyawa tidak jenuh secara simultan.

3. Panas Reaksi.

Sekalipun reaksi dekomposisi adalah suatu reaksi yang indothermis tetapi panas keseluruhan yang diperlukan dalam proses cracking akan dikurangi dengan terjadinya reaksi polymerisasi dan kondensasi.

Hanya kiranya dapat dimaklumi, dikarenakan terjadinya mekanisme reaksi yang sangat komplek disamping juga karena reaksi dapat berlangsung dalam kondisi yang berbeda-beda, maka adalah tidak mungkin untuk menetapkan suatu harga panas cracking yang tertentu.

Tergantung dari variable operasinya yang ada besarnya panas cracking dalam proses cracking secara komersial, akan berkisar antara 250 – 400 kg cal/kg (450 – 720 BTU / lb) cracked gasoline yang dihasilkan.

4. Variable Operasi.

Pengaruh variable-variable pengolahan terhadap produk ataupun konversi dapat diichtisarkan didalam tabel berikut. Biasanya thermal cracking beroperasi untuk mendapatkan konversi antara 40 – 50 liquid volume % dari feed yang diolah. Temperatur perengkahan adalah 875 – 975 ^{o}F dengan tekanan antara 400 – 1000 psig. Tetapi tergantung dari keadaan dan umur alat-alatnya maka kondisi diatas dapat juga menjadi lebih rendah.

Tabel : 9 - 2
Variable Operasi

Kenaikan dari	Konversi	Produk Naphtha
Temperatur	Naik	Naik
Tekanan	Naik	Naik
Waktu perengkahan	Naik	Naik
Parafine dalam feed	Naik	Naik

5. Faktor-faktor Lain.

Faktor-faktor lain yang penting juga didalam operasi thermal cracking adalah indikasi-indikasi yang dapat dipakai sebagai pegangan untuk menghentikan unit thermal cracking. Seperti dijelaskan dimuka setiap periode tertentu unit Thermal Cracking harus dihentikan karena berakumulasinya coke yang menempel didinding-dinding tube dapur ataupun soaker yang dapat membahayakan operasi. Indikasi-indikasi atau pedoman yang dipakai untuk itu adalah tergantung dari instrumentasi yang ada pada unit itu. Sebagai contoh pegangan untuk menghentikan unit thermal cracking adalah :

a. Pressure drop inlet - outlet dapur yang menaik sampai mencapai maximum.
b. Tekanan soaker yang menaik sampai mencapai maximum yang diijinkan.
c. Suhu tube yang menaik sampai maximum tertentu.
d. Suhu skin tube dari pipa yang menurun sampai minimum tertentu.

Keadaan diatas dapat terjadi dalam waktu yang bersamaan maupun sendiri-sendiri.

6. Feed, Product dan Sifat-sifatnya.

Tabel berikut dapat memberikan gambaran yang umum mengenai feed, produk dan sifat-sifatnya dari proses thermal cracking dan juga kondisi operasi yang penting :

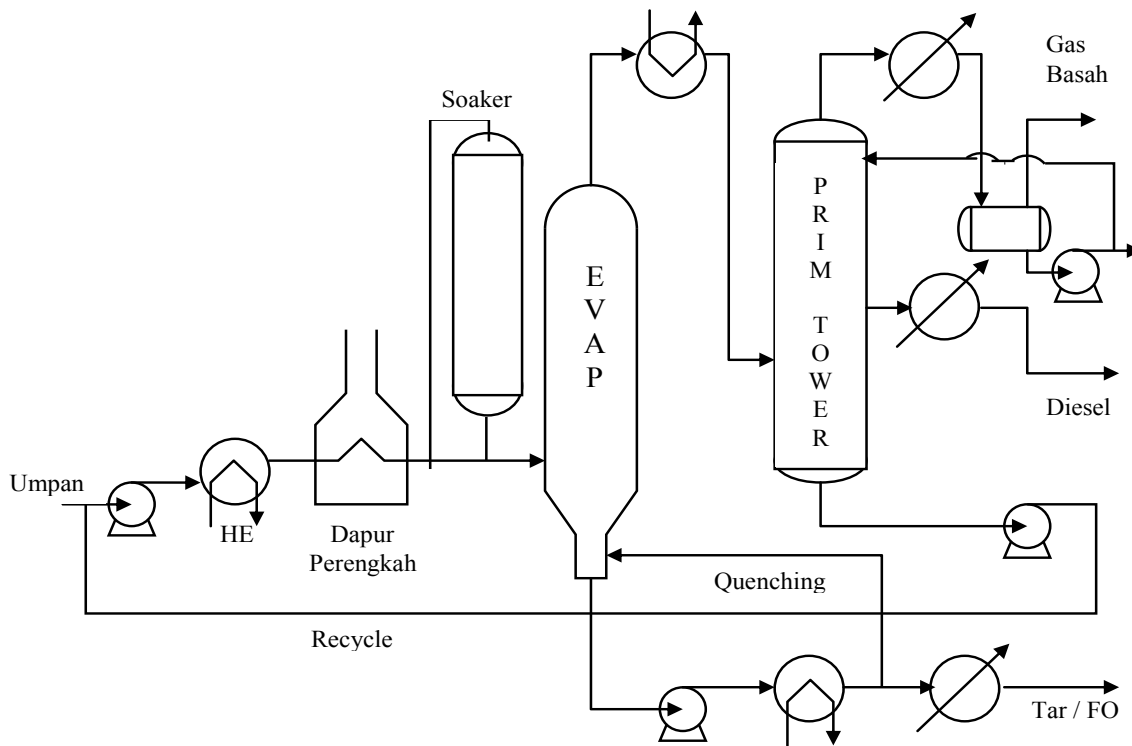
Tabel : 9 – 3
Feed, Produk dan Sifat-sifatnya

Feed	**Gasoil**	**Residue**
IBP - FBP cut dari residue ^oF	680 - 1050	1050 +
Gravity ^oAPI	32	19,5
Modified Pour Point ^oF	121	145
Sulphur wt %	0,08	-
Bromine Number cg/gram	1,7	-
Produk		
Gas < C_4 % wt on feed	9,0	6,6

Naphtha (C_5 - 400°F), % wt on feed	19,3	9,2
Gravity °API	59,5	59,5
RON 1,5 cc TEL/gal	78,5	78,5
RON 2,5 cc TEL/gal	82,3	82,3
Diesel oil (400 - 480°F), %wt on feed	30,2	14,3
Gravity °API	38,5	38,5
Pour Point °F	20,0	20,0
Tar (680°F +), % wt on feed	41,5	70,0
Gravity °API	14,5	16,5
Kondisi Operasi :		
Temperature outlet dapur fresh feed °F	890 - 910	860 - 980
Temperature outlet dapur recycle °F	960 - 970	920 - 940
Tekanan didalam soaker psig	300 - 400	200 - 300

7. Proses Alir.

Umpan yang dapat berupa minyak berat/ringan tergantung dari tujuan proses, misalkan untuk membuat bensin umpan menggunakan gasoil. Untuk produk olefin rendah umpan dapat digunakan bensin ringan/gas sedangkan untuk mendapatkan coke atau fuel oil umpan menggunakan residu. Umpan dipanaskan didapur pemanas pada tekanan dan temperatur tinggi, biasanya dilakukan pada suhu yang tinggi berkisar antara 455°C samapai dengan 730°C (851 °F - 1346°F) pada tekanan sampai 1000 psig. Secara komersial, proses thermal cracking terhadap petroleum fraksi berat dan residue dilakukan pada suhu tinggi antara sekitar 500°C dan tekanannnya antara 10 kg/cm^2 samapai dengan 25 kg.cm^2. Molekul-molekul yang lebih stabil meninggalkan system sebagai cracked gasoline (pressure distillate) dan yang reaktif akan berpolymerisasi membentuk cracked fuel oil dan bahkan coke. Walaupun hasil utama dari cracking plant adalah gasoline, namun dihasilkan juga minyak intermediate yang boiling range nya antara gasoline dan fuel oil. Intermediate ini disebut recycle stock, yang dapat ditahan dalam cracking

system sehingga mengalami dekomposisi dengan merecyclekannya didalam sistim yang kontinyu.

Gambar : 9 – 1
Unit Thermal Cracking

C. VISBREAKING.

Visbreaking adalah salah satu modifikasi dari proses thermal cracking, dimana adalah suatu operasi thermal cracking medium untuk memperbaiki viscositas residue atmospheric dan vakum pada dasarnya adalah memecah fraksi berat menjadi fraksi ringan untuk memperoleh fuel oil yang viscositasnya sesuai. Kadang-kadang dilakukan blending dengan produk lain yang nilainya tinggi untuk mendapatkan viscositas tersebut. Visbreaking adalah cracking fase cair dimana feed dicrack ringan didalam

heater berlangsung pada temperatur 455 sampai dengan 500°C tekanan out let heating oil pada 50 sampai dengan 300 psig.

Hal ini masih dipertimbangkan dasar proses untuk mereduksi fuel oil residue, oleh karena itu dipakai secara luas dalam industri pengolahan minyak.

UOP visbreaking desain antara lain untuk :

1. Fuel Oil produksi.
2. Produksi Gasoil
3. Maximum produksi diesel dengan gasoil – carcking.
4. Visbreaking dan Thermal cracking

1. Visbreaking untuk Fuel Oil.

Feed stock dipanasi dan di crack dalam suatu fire heater. Aliran keluar heater didinginkan cepat untuk mencegah over cracking, kemudian diflashkan dalam fraksinator untuk memisahkan fraksi ringan dan residue dengan flash point yang diinginkan. Tujuan utama operasi visbreaking ini untuk menurunkan produk fuel oil berat dengan menurunkan viscositas feed stock. Ini memungkinkan untuk memproduksi fuel oil dengan specifikasi viscositas dengan sedikit atau tidak ada penambahan minyak ringan dan cutter stock yang lebih berharga. Dalam operasi ini hasil gasoline dan gas umumnya tidak lebih dari 10% berat umpan.

Tabel : 9 – 4
Hasil-Hasil Visbreaking

	Wt %	°API	Vol %	S %	Visc. 50°C cst	Cetane Index
Feed	100	16,9	100	3,0	480	
Produk :						

H_2S	0,2					
C_4^-	2,1					
C_5 - C_6	1,4	8,2	2,0	0,8		
C_7 - 185°C	4,7	51,3	5,8	0,9		
185 - 371	10,7	33,2	11,9	1,3	2,6	49
371^+	80,9	14,7	70,7	3,2	300	-
	100					

2. Visbreaking Untuk Produksi Gasoil.

Feed segar dipanaskan hingga suhu visbreaking yang diinginkan.

Aliran keluar heater di quence dengan cairan recycle dan langsung ke flash kolom fraksinasi. Gas dan gasoline diambil dari puncak kolom fraksinasi, terus ke unit kondensasi gas. Untuk memungut C_3 dan C_4 aliran gas olefin dan stabilisasi fraksi gasoline. Sebagai alternatif, net cairan overhead flash fraksinator dapat masuk ke kolom stabilizer dengan gas-gas ringan dilangsungkan ke fuel. LGO diambil sebagai suatu side cut dari fraksinator. Sebagian dari flash LGO dapat dipakai sebagai quence ke dasar fraksinator dan ke heater outlet. Produk LGO dapat diblending menjadi diesel fuel setelah di treating. Flash fraksionator dasar kemudian dimasukkan ke vakum fraksionator dimana HVGO (heavy vacuum Gasoil) dan residu visbreaker dipungut. HVGO dapat dipakai untuk catalytic cracker, hydrocrecker atau thermal cracker. Biasanya residue vacuum vicbreaker dibakar dalam refinery sebagai bahan bakar. Teragntung spesifikasi feed stock, memungkinkan mengubah 25 – 40% vol menjadi produk distillate.

Tabel berikut hasil-hasil visbreaking untuk gasoil recovery light Arabian crude.

Tabel : 9 – 5
Hasil Visbreaking Recovery Light Arabian Crude.
Recovery Light Arabian Crude.

	WT %	°API	Vol %	S, Wt %	N, ppm	Bromine No	Pour/Flash °C	Viscosity Cst at

								50^{o}C
Feed	100	6,9	100	4	3100		40/..	225.000
Produk								
H_2S	0,3							
C_4^-	2,2							
C_5-C_6	1,3	82	2	0,8				
C_7-185^{o}C	4,6	51	6,1	1	50	62		
185^{o}C +	91,6	7,7	91,8	4,0			29/74	6.000
	100							

3. Visbreaking Plus Gasoil Untuk Maximum Diesel.

Biasanya digunakan untuk feed stock residue atmospherik. Feed dipanaskan dan tercrack dalam suatu heater.

Aliran keluar heater didinginkan cepat dan diflashkan dalam fraksionator.

Hasil botom fraksionator dimasukkan ke vakum fraksionator dimana dipungut residue vakum visbreaker dan lagi HVGO di recycle dan di crack dalam suatu coil heater terpisah menjadi LGO dan fraksi-fraksi yang lebih ringan. Dalam operasi visbreaking ini, tujuan utama adalah untuk mekanisme LGO yang cocok untuk diesel oil. Suatu tujuan lain dapat untuk menghasilkan produk fuel, pour point rendah dari residue pour point tinggi. Ini dapat disesuaikan dengan blending dengan sedikit produk LGO ke dalam residue vakum visbreaker hingga ditemukan tujuan viscositas dan pour point fuel oil.

Untuk menghemat cutter stock, digunakan sebanyak mungkin residue vakum visbreaker untuk bahan bakar boiler plant.

Tabel : 9 – 6
Hasil-hasil Visbreaking untuk Gasoil Recovery (Light Arabian Reduced Crude)

	Wt %	^{o}API	Vol %	S,WT %	N, ppm	Bromine on	Pour/flash ^{o}C	Viscosity Cst at 50^{o}C	Calcul. cetane index
Charge	10	16,9	10	3	160		15/..	480	
Product :	0		0		0				
H_2S									
$C_4^{\,-}$	0,2								
$C_5 – C_6$	2,1	82		0,8					
C_7– 185^{o}C	1,4	51,9	2	0,9		60			
185-371^{o}C	4,7	33,2	5,8	1,3	30	26	-	2,6	49
371^{o}C +	10,	20,5	11,	2,5	600	10	1/68	70	
Gasoil	7	1,3	9	5,0	130			30000	
Vakum	57,		58,		0			0	
residue	5		9						
	24,		20,						
	4		9						
	10								
	0								

Tabel : 9 – 7
Hasil-hasil Visbreaking untuk Gasoil Recovery (Light Arabian Vacuum Bottom)

	Wt %	°API	Vol %	S,WT %	N, ppm	Bromine on	Pour/ flash °C	Viscosity Cst at 50°C	Calcul. cetane index
Charge	10	6,9	10	4	310		40/..	22500	
Product :	0		0		0			0	
H_2S									
C_4^-	0,3								
$C_5 – C_6$	2,2	82		0,8					
C_7– 185°C	1,3	51	2	1		62			
185-371°C	4,6	32,5	6,1	1,6	50	28	-		43
371°C +	8,8	16,4	10,	3,1	100	8	29/67	1,9	
Gasoil	19,	0,8	5	4,6	0		- 29/..	150	
Vakum	4		20,		200		- 40/..	2,5 x	
residue	63,		8		0			10^6	
	4		60,						
	10		5						
	0								

4. Unit Visbreaking dan Thermal Cracking

Visbreaking dan Thermal Cracking adalah proses dimana visbreaking (viscosity breaking) merupakan proses cracking inrtensitas rendah dari minyak berat (residue) menggunakan media pemanas.

Pemanasan dari visbreaking ini dibatasi oleh stabilitas residue visbreaker yang akan digunakan sebagai fuel oil component.

Gabungan visbreaking dan thermal cracking ini mempunyai tujuan antara lain :

- Minimize produk fuel oil
- Memperbaiki pour point fuel oil selama proses visbreaking mengolah waxy feed stock.
- Maximize distillate 350^{o}C EP dan lighter distillate.
- Mendapatkan fuel oil yang memenugi market specification.

Feed properties adalah sebagai berikut :

^{o}API : 17,5

IBP, ^{o}C : 350

Sulphur content % wt : 0,18

Nitrogen content % wt : 0,08

Pour point ^{o}C : 52

Tabel : 9 – 8

Produk - Produk Unit Visbreaking dan Thermal Cracking Unit

No.	Jenis	% wt	Kegunaan
1.	Gas	8	- Fuel gas component
2.	Naphtha	15	- Feed stock Merox Unit
3.	Light Gasoil	18	- Sebagai cut back fuel oil dan feed thermal distillate hydrotreater.
4.	Heavy Gasoil	19	- Sebagai cut back fuel oil dan feed thermal distilate
5.	Bottom vacuum	40	

	residue		hydrotreater. - Sebagai fuel oil component.

a. Proses alir.

Unit ini terdiri atas 6 seksi operasi :

1. Seksi Visbreaking
2. Seksi Thermal Cracking
3. Seksi Vakum
4. Seksi Fraksinator
5. Seksi Naphtha Stabilizer
6. Seksi Pembangkit Steam.

Feed stock dari botom Crude fraksionator sebagian besar langsung masuk ke visbreaking/thermal cracking unit yang crude fraksinator dan sebagian masuk ke storage tank. Rduce crude yang berasal dari storage tank masuk ke Visbreaking unit dengan flow rate max 10 % on total feed rate karena batasan desain beban heater Visbreaker. Feed masuk visbreaker heater dan efluentnya setelah mengalami quenching dengan LGO dari fraksionator bergabung dengan efluent reaction chamber pada seksi Thermal Cracking kemudian bersama-sama masuk ke first stage flash drum chamber.

Vapor keluar dari top first stage flash chamber langsung masuk ke bottom fraksionator dengan temperatur yang dikontrol.

Sedangkan bottom liquid langsung masuk ke 2 nd stage flash chamber. Dari over head receiver sebagian cairan dipompa sebagai reflux weighted spray sistim masuk ke flash chamber stage pertama.

Cairan dari flash chamber stage ke dua dipompakan sebagai feed vakum kolom setelah dipanaskan dulu dalam vakum charge heater.

Disamping itu ada sebagian cairan dari flash chamber stage kedua yang dikembalikan ke bottom flash chamber stage kedua sebagai quench liquid.

Light Vakuum Gasoil (LVGO) dari vakum kolom sebagian digunakan sebagai top reflux pada LVGO section dan sebagaian lagi dikirim ke fraksionator untuk recovery light distillate. Heavy vacuum gasoil sebagian dikembalikan ke kolom sebagian lagi dikirim ke botom fraksionator yang akan kontak dengan uap yang berasal dari flash chamber stage pertama sehingga bahan-bahan hydrokarbon berat akan mengembun.

Botom liquid dari fraksionator kemudian dipompakan ke dalam thermal cracking heater kemudian masuk ke dalam thermal reaction chamber untuk melanjutkan reaksi cracking kemudian bergabung dengan outlet visbreaker heater dan masuk ke dalam flash chamber stage pertama.

Slop wax oil yang berasal dari vakum kolom sebagaian dikembalikan ke kolom sebagai recycle kedalam inlet vakum heater dan dapat juga distransfer ke fuel oil storage.

Vakum botom liquid terutama ditransfer ke fual oil storage setelah melalui pendinginan. Light Gasoil dari fraksionator setelah melalui stripper sebagian digunakan untuk cut back fuel oil dan kelebihannya dimasukkan kedalam feed surge drum pada thermal distillate Hydrotreater.

Heavy gasoil dari fraksionator setelah melalui stripper sebagian ke oil digunakan untuk cut back fuel oil sedangkan sebagian besar digunakan untuk feed stock thermal distillate Hydrotreater bersama-sama dengan light gasoil overhead Naphtha setelah melalui Naphtha Stabilizer kemudian dikirim ke “VISBREAKER Naphtha MEROX SWEETENING UNIT”. Sedangkan overhead off gas dari stabilizer bergabung dengan gas dari vakum ejector condensate receiver yang telah dikomposisi masuk ke dalam fuel gas system.

b. Kondisi Operasi.

Charge Stock.

8.840 M^3/day of atmospheric reduced crude ^oAPI : 17,5

Charge Drum Temp. : 246°C

Press : In balance with fraksionator

Visbreaker Heater Inlet/Outlet.

Temp : 341°C

Press : 3,87 kg/cm^2

First Stage Flash Drum

Inlet Temp : 443°C

Overhead to Fractionator Temp. : 388°C

Liq. To 2 nd stage flash temp. : 424°C

Pressure : 3,52 kg/cm^2

Second Stage Flash Drum.

Inlet Temp : 416°C

Over head to condensor : 296 °C

Receiver Temp. : 54 °C

Pressure : 0,56 kg/cm^2

Liquid to surge drum :

Temp before Quench : 399 °C

Temp after quench : 382 °C

Vacuum Column.

Bottom Temp : 399 °C

Temp. after quench : 382 °C

Slop wax draw temp. : 316 °C

HVGO draw temp : 260 °C

LVGO draw temp : 93 °C

HVGO to Fractionator Bottom.

Feed temp : 288 ^oC

Fractionator Bottom to Thermal Cracking Heater.

Feed rate : 11.492 M^3/day

Temp from fractionator bottom : 343 ^oC

Thermal Cracking Heater Outlet.

Temperatur : 482 ^oC

Reaction Chamber Effluent.

Outlet Temp : 468 ^oC

Outlet Pressure : 16,2 kg/cm^2

Quenching Reaction Chamber Effluent.

Temp. to first stage flash chamber : 443 ^oC

Press at first stage flash chamber : 3,87 kg/cm^2

Fractionator.

First stage flash vapor to fractionator

Temp : 388 ^oC

Press : 3,52 kg/cm^2

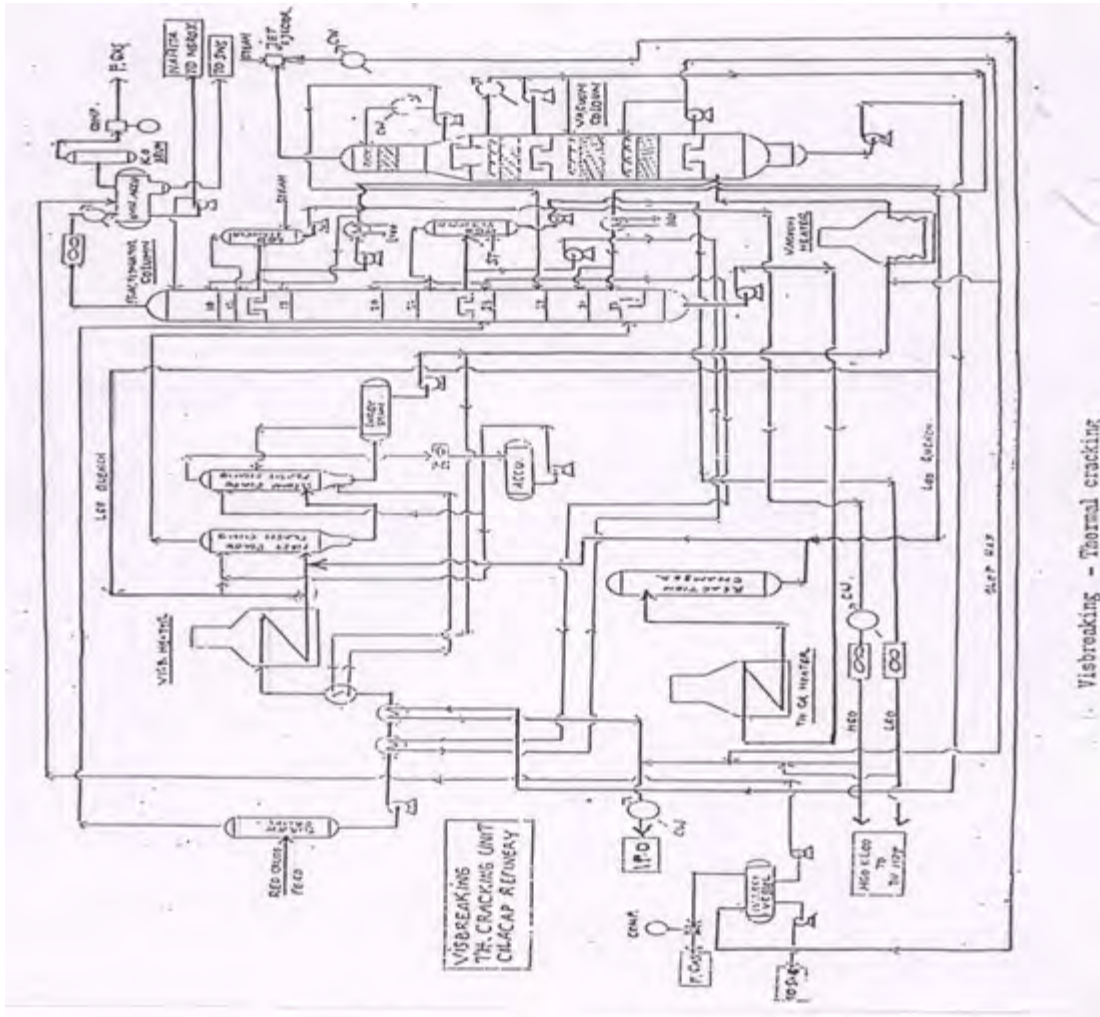
LVGO to fractionator

Temp : 232 ^oC

Press : 3,52 kg/cm^2

HVGO to fractionator

Temp : 288 ^oC

Press	: 3,52 kg/cm^2
HGO draw temp.	: 316 ^{o}C
LGO draw temp	: 260 ^{o}C
Overhead from coloumn temp	: 157 ^{o}C

Gambar : 9 – 2
Visbreaker – Thermal Cracking

D. COKING.

Proses Coking adalah proses cracking dengan idensitas yang tinggi dapat dirancang untuk merubah produk seperti residue (feed), tar menjadi produk-produk diantaranya gas, Naphtha, Gasoil dan coke.

Fraksi gasoil dapat dipakai feed stock catalitic cracking, sedangkan Naphtha dapat dipakai sebagai blending gasoline dan coke yang dihasilkan biasanya dipakai untuk bahan bakar dan dipergunakan khusus electroda (metalogi coke) dan untuk ini perlu treatment khusus untuk menghilangkan sulphur dan metal impurities.

Pada saat ini ada 2 macam proses yaitu :

1. Delayed Coking.
2. Fluid Coking.

1. Delayed Coking.

Proses delayed Coking adalah proses continue, base stock dipanaskan kemudian dipindahkan ke soaker drum untuk memperoleh waktu yang cukup dalam reaksi cracking. Proses delayed coking telah dikembalikan untuk meminimize hasil-hasil refinery dari bahan-bahan residue dengan thermal cracking yang keras dari stock seperti residue vakum dan tar. Mula-mula craking yang keras terhadap suatu bahan dihasilkan dekomposisi yang tidak diinginkan dari coke didalam heater.

Dengan perubahan-perubahan ditemukan heater yang dapat didesain untuk menaikkan suhu residual stock diatas coking point tanpa pembentukan coke yang berarti didalam heater. Ini memerlukan kecepatan tinggi (minimum retention time) didalam heater. Dengan menyediakan suatu surge drum terisolasi pada efluent heater mungkinkan waktu yang cukup untuk terjadi coking sebelum langkah pemrosesan berikutnya sehingga disebut “Delayed Coking”. Dari sudut reaksi kimia coking dapat dipandang sebagai proses thermal cracking yang keras dalam produk-produk akhir adalah karbon.

Sesungguhnya coke terbentuk mengandung beberapa bahan yang mudah menguap atau bahan hydrokarbon titik didih tinggi. Untuk menghilangkan semua bahan-bahan volatile dari coke, harus dicolsinasi pada suhu 2000 – 2300 ^{o}F. Sejumlah kecil sisa hydrokarbon tetap mantap dalam coke sesudah clasinasi yang memberikan dukungan terhadap teori bahwa coke sesungguhnya suatu polymer.

Selama periode 1940 – 1960 delayed coking dipakai mengolah awal residue vakum untuk mempersiapkan gasoil yang cocok untuk feed catalytic cracking. Ini mengurangi pembentukan coke dan karena itu memungkinkan capasitas cracker dinaikkan. Ini juga mengurangi hasil netto refinery oleh harga residue yang rendah. Tambahan keuntungan diperoleh dengan penurunan kandungan metal dari feed stock catalytic cracker. Dalam tahun-tahun belakangan ini coking juga telah dipakai untuk persiapan hydrocracker feed stock dan untuk menghasilkan Nedle coke kwalitas tinggi dari stock seperti catalytic cracker slury coalter pitch juga diproses dalam delayed coking unit. Kebanyakan variasi coking proses diketahui sebagai fluid coking dan convensional delayed coking seperti flow diagram.

Umpan cairan segar panas dimasukkan fraksionator dua sampai 4 tray diatas zone uap dasar.

Pengerjaan sebagai berikut :

a. Uap panas dari coke di quence dengan cairan feed pendingin sehingga mencegah terjadinya pembentukan coke didalam fraksionator dan secara simultan mengkondensasikan suatu bagian fraksi berat yang direcycle.
b. Bahan-bahan sisa lebih ringan kemudian coke drum feed distrip dari cairan-cairan segar.
c. Umpan segar selanjutnya dipanaskan awal.

Sisa umpan cairan segar dikombinasikan dengan recycle yang terkondensasi dipompa dari dasar kolom melalui heater dimana sebagian teruapkan dan kemudian masuk kesalah satu coke drum.

Steam diinjeksikan ke tube heater untuk mengontrol kecepatan sehingga meminimize pengendapan coke.

Bagian yang tak teruapkan dari aliran keluar heater masuk ke coke drum dimana pengaruh retention time dan suhu menyebabkan pembentukan coke.

Uap-uap dari puncak coke drum kembali kedasar fraksionator.

Uap ini terdiri dari steam dan hasil-hasil dari reaksi thermal cracking, gas, naphtha dan gasoil. Uap mengalir keatas melalui quench tray seperti digambarkan sebelumnya. Diatas feed masuk kolom biasanya ada dua atau tiga tambahan tray dibawah gasoil draw off tray. Tray-tray ini di reflux dengan sebagian gasoil dingin agar dapat mengontrol end point dan meminimize entraiment cairant feed atau recylce kedalam produk gasoil.

Steam menguapkan fraksi ringan dikembalikan dari top stripper ke fraksionator satu atau dua diatas draw tray. Satu system pump around reflux disediakan pada draw tray untuk merocover panas pada level suhu tinggi dan meminimize level suhu rendah memindahkan panas dengan overhead condensor.

Level suhu rendah ini biasanya tidak dapat direcover dengan heater exchange dan dibuang ke udara melalui coking tower atau areal coker.

Flow schema sederhana proses delayed coking untuk memproduksi coke adalah sebagai berikut :

a. Pemindahan Coke.

Bila coke drum dalam pengisian mendekati penuh, aliran keluar heater dipindah ke coke drum yang kosong, coke drum yang penuh diisolasi, disteam untuk menghilangkan uap hydrokarbon, dinginkan dengan mengisi air, dibuka didrain dan coke dipindahkan.

Decoking dilaksanakan dalam beberapa plant dengan pengeboran mekanis atauy reamer, tetapi kebanyakan plant memakai sistim hydrolic. Sistim hydrolic sederhana besarnya tekanan 2000 – 25000 psig water jets yang diturunkan kedalam coke bed pada suatu rotating drill stem.

Sebuah lobang diameter kecil disebut rat hole adalah pertama memotong semua jalan melalui bed melalui atas kedasar memakai jets khusus. Ini dikerjakan untuk memungkinkan pemindahan melalui bed dari coke dan air serta stem drill utama. Gumpalan coke kemudian dipotong dari drum, biasanya memulai pada bagian dasar. Beberapa operator memilih mulai pada top untuk mencegah kemungkinan lempengan besar coke jatuh yang dapat

menyebabkan problem-problem dalam fasilitas penanganan selanjutnya. Coke yang jatuh dari drum dikumpulkan langsung dalam rail road car, alternatip lain disayat-sayat atau dipompa sebagai water slurry ke stock penimbunan.

Prosedur pengambilan coke dari coke drum adalah sebagai berikut :

- Coke deposit didinginkan dengan air.
- Tutup coke drum dibuka untuk membuat lubang melalui center.
- Alat pemotong hydrolic dengan tekanan tinggi dengan water jet dimasukkan kedalam lubang dan coke basah dikeluarkan dari drum kemudian dikeringkan.
- Pembersihan untuk persiapan on stream untuk coke drum memerlukan waktu 24 jam.

b. Sifat –Sifat dan Pemakaian Coke.

Kebanyakan coke diproduksi dengan sifat-sifat dan bentuk sebagai berikut :

- Keras
- Porous
- Bentuk tak teratur
- Ukuran dari debu halus sampai dengan 20”
- Type ini disebut sponge coke

Penggunaan dari sponge coke adalah sebagai berikut :

- Pembuatan Electroda dipakai dalam furnace listrik, pembuatan element phosphors, titanium dioksida, baja, calcium carbide dan silicon carbide.
- Pembuatan anoda untuk cell electrolytic pereduksi alumina.
- Langsung dipakai sebagai sumber kimia carbon untuk pembuatan element phosphors, calcium, carbide dan silicon carbide.
- Pembuatan graphite.

Tabel : 9 - 9
Analysa Sponge Coke

	% wt sebagai produk	% wt sesudah calcinasi
Air	2 – 4	Nol
Bahan mudah	7 – 10	2 – 3
menguap	91 – 85	95^+
Carbon	0,5 – 1,0	1 – 2
Ash	-	-

Kandungan sulphur dalam coke bervariasi tergantung kandungan sulphur feed stock. Biasanya antara 0,3 – 1,5 % wt, kadang-kadang dapat setinggi 6% kandungan sulphur tidak berarti dikurangi dengan calcining.

Bentuk kedua coke yang diproduksi adalah Needle Coke.

Needle coke dihasilkan dari feed stock kandungan aromatic tinggi bila coking unit dioperasikan pada tekanan tinggi (1000 psig) dan recycle ratio tinggi (1 : 1). Needle coke lebih disukai dari pada sponge coke untuk pembuatan electrode karena rendahnya electrical resistivity dan coefision thermal exspansi yang lebih rendah.

c. Operasi Coking.

Telah digambarkan, pemindahan coke, drum coke diisi dan dikosongkan pada siklus waktu. Fasilitas fraksinasi dioperasikan secara kontinyu.

Biasanya tersedia dua coke drum, tetapi unit mempunyai 4 (empat) coke drum.

Berikut ini typical schedule waktu operasi :

Operasi	**Jam**
Pengisian drum dengan coke	24
Pemindahan dan steam out	2
Pendinginan	3
Drain	2
Pengambilan coke	5
Test	2
Memanaskan	7
Waktu cadangan	2
Total	48

Variable bebas operasi delayed coking adalah sebagai berikut :

- Suhu keluar heater
- Tekanan fraksionator
- Suhu dari kenaikan uap untuk gasoil draw off tray
- Carbon content bebas dari feed stock jika ditentukan dengan conradson test.

Diharapkan suhu keluar heater tinggi menaikkan reaksi-reaksi cracking dan coking, sehingga meningkatkan hasil : gas, naphtha, coke dan menurunkan hasil gasoil.

Kenaikan tekanan fraksinasi pengaruhnya sama dengan kenaikan suhu keluar heater, ini karena lebih banyak recycle terkondensasi dalam fraksionator dan kembali ke fraksionator dan coke drum.

Kenaikan suhu uap untuk gas oil draw off tray dikontrol untuk memproduksi gasoil dengan end point yang diperlukan, bila temperatur dinaikkan, banyak fraksi berat masuk ke gasoil dan mengurangi bahan harus direcylcle sehingga hasil gasoil meningkat dan hasil gas, naphtha dan coke turun. Kenaikan

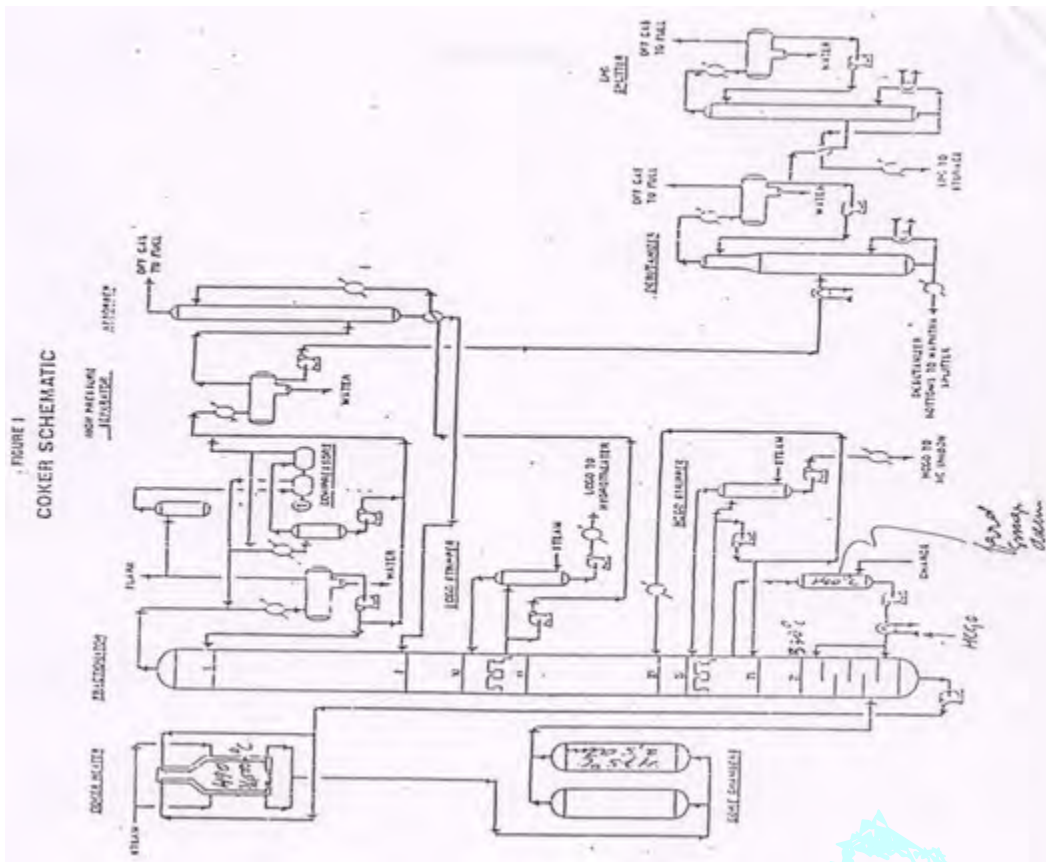
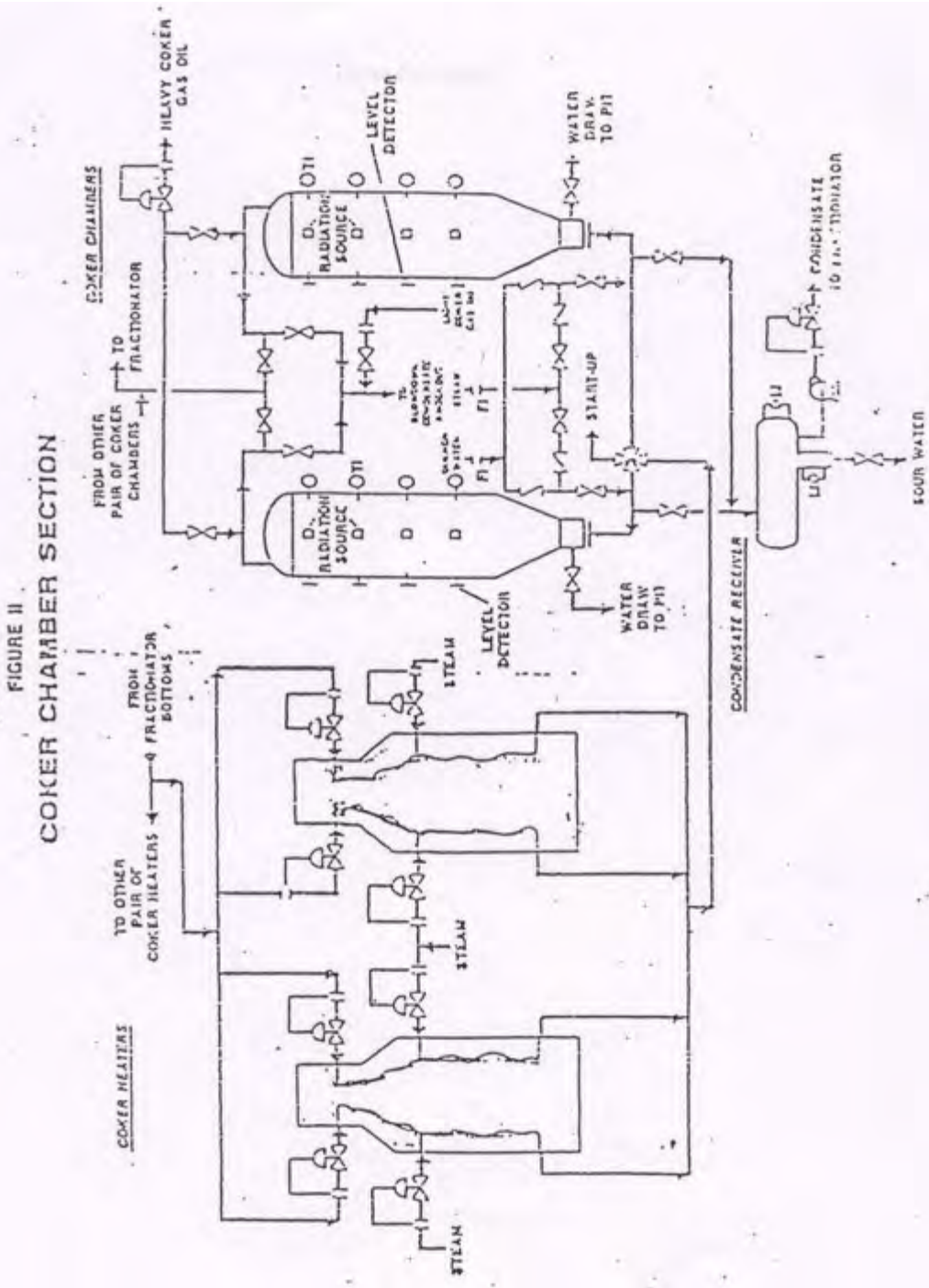
conradson carbon content dari feed menghasilkan kenaikan : gas, naphtha, coke dan hasil gasoil turun. Bahan boilling point tinggi dalam coke drum uap terkondensasi didasar fraksinator dinyatakan recycle. Ini kadang-kadang dinyatakan bahwa kenaikan recycle menaikkan reaksi cracking, dengan demikian didalam produk lebih banyak gas, naphtha, coke dan gasoil berkurang.

Ini suatu pernyataan yang benar, namun demikian, hal ini agak menyesatkan karena jumlah recycle ditentukan oleh tekanan fraksinator adalah bukan variable bebas. Untuk feed yang diberikan jumlah recycle ditentukan oleh tekanan fraksinator dan suhu kenaikan uap gasoil draw off tray.

2. **Fluid Coking.**

Proses ini menggunakan teknis fluida solid untuk mengubah residu menjadi produk-produk yang berharga. Dengan fluida bad memungkinkan reaksi Coking terjadi pada suhu tinggi dan waktu kontak yang singkat kemudian dilaksanakan dalam delayed Coking. Kondisi ini menghasilkan peningkatan produk cair yang lebih berharga dan penurunan produk coke. Fluid coking menggunakan 2 vesel reaktor dan burner, partikel coke disirkulasikan antara 2 alat tersebut untuk memindahkan panas ke reaktor, panas yang timbul karena pembakaran coke.

Feed dari dasar vakum tower pada suhu 260 - 270^oC diinjeksikan langsung kedalam reaktor karena suhu didalam coking vesel antara 480 - 565^oC tekanan 1 atm. Sebagian feed akan menguap dan sebagian terdeposit pada fluidais coke partical tidak diperlukan furnace untuk pre heater karena circulasi dari partikel-partikel coke memberikan panas untuk reaksi coking sehingga perlu kontrol terhadap suhu reaktor.

Residue panas pada permukaan partikel kemudian tercrack dan menguap meninggalkan residue yang mengering membentuk coke uapnya masuk kedasar scraber didinginkan untuk mengembunkan tar yang mengandung abu coke yang tertinggal. Hasil sluri disirkulasikan ke coking reaktor bagian atas dari scrubber adalah zone fraksinasi gasoil.

Gambar : 9 – 3
Skema Coker

Gambar : 9 - 4
Coker Skematic

BAB. X
HYDRO CRACKING

A. UMUM.

Proses Hydrocarcking adalah suatu proses perengkahan hidrocarbon secara catalytic dengan injeksi H_2 pada temperatur dan tekanan tinggi untuk mendapatkan hasil reaksi yang mempunyai berat molekul rendah, jadi pada dasarnya adalah hydrogenasi menunjang peranannya.

Hydrocracking merupakan unit proses kilang minyak bumi yang termasuk kelompok secondary processing, yaitu proses downstream kilang minyak bumi yang menggunakan reaksi kimia untuk menghasilkan produk-produknya. Walaupun menggunakan katalis dan prosesnya meng-cracking umpan, namun seringkali Hydrocracking tidak dikelompokkan ke dalam catalytic cracking. Seringkali istilah catalytic cracking hanya diperuntukkan kepada unit-unit proses Fluid Catalytic Cracking atau Residual Catalytic Cracking atau Residual Fluid Catalytic Cracking (perbedaan ketiganya terutama hanya pada jenis umpannya). Sedangkan hydrocracking dikelompokkan terpisah, berdiri sendiri sebagai Hydrocracking. Hydrocracking merupakan proses mengubah umpan berupa minyak berat menjadi produk-produk minyak yang lebih ringan dengan kehadiran hydrogen dengan bantuan katalis dan menggunakan tekanan tinggi (hingga 100 s/d 200 kg/cm2; umumnya 175 kg/cm2) dan temperatur medium (290 s/d 454 ^oC). Catalyst yang digunakan berbasis silica alumina dengan kombinasi nikel, molybdenum, tungsten. Feed hydrocracking yang umum adalah heavy atmospheric gas oil, heavy vacuum gas oil, catalytically gas oil, atau thermally cracked gas oil. Feedstock ini diubah menjadi produk-produk dengan berat molekul yang lebih ringan dan biasanya dengan memaksimalkan produk naphtha atau distillates (kerosene atau diesel). Proses hydrocracking ini sangan flexible, pada umumnya proses hydrocracking dipakai untuk mengkonversi distillate sedang dan berat menghasilkan produk-produk seperti :

- Bensin
- Kerosine
- Minyak diesel.

B. UMPAN HYDROCRACKING DAN PRODUK-PRODUKNYA.

Hubungan antara umpan dengan produknya adalah sebagai berikut :

Feed : Naphtha

Produk : LPG

Feed : Gasoil

Produk : Gasoline

Feed : Heavy Gasoil

Produk : Gasoline dan midle distillate

Feed : Vacum Gasoil

Produk : Midle dsitilate.

C. KONDISI OPERASI HYDRO CRACKING.

Kondisi operasi Hydro Cracking adalah sebagai berikut :

Tekanan	kg/cm^2	= 120 – 150
Temperatur	^oC	= 350 – 450
Kecepatan feed	M^3/M^3 catalyst	= 0,3 – 1,2
Gas H_2/hydrocarbon ratio	Mol/Mol	= 20
	lt/lt	= 1000
Space velocity	V/V/hr	= 0,3 – 1,3
Konversi umpan	% wt	

D. FUNGSI CATALYSATOR.

1. Memecah hydrocarbon BM tinggi
2. Hydrogenasi hasil pemecahan tersebut.

3. Juga molekul-molekul lainnya didalam feed.

Katalis yang digunakan pada proses hydro cracking adalah catalyst heterogen be fungsional yang mengandung dua jenis inti aktif, untuk reaksi dari ikatan H-H, C-H dan C-C. Inti metal catalyst merupakan campuran metal dari group VIII (Co, Ni) dengan group VI A (Mo, W) untuk membantu mempercepat reaksi hydrogenasi/dehydrogenasi.

Inti asam (UOP DHC 6) adalah merupakan Silika Alumina (Al_2O_3, SiO_2) baik untuk amorth maupun zeolite dengan dasar metal dengan kombinasi dari Nikel, Molibdenum yang membantu mempercepat reaksi perengkahan.

Reaksi kimia dalam hydrocracking adalah pembentukan carbonium ion dan hydrogenasi. Reaksi parafine mulai dengan pembentukan olefin pada metalic senter dan pembentukan carbonium ion dari olefine dan acid center, langkah berikutnya adalah pemecahan yang diikuti hydrogenasi membentuk iso parafine.

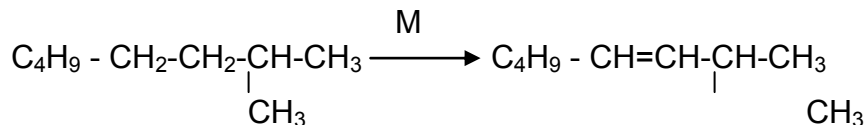
Selama hydrocarcking terhadap alkyl aromatic terjadi reaksi-reaksi :

1. Isomerisasi
2. De alkylasi
3. Cyclisasi.

E. REAKSI – REAKSI HYDROCRACKING.

1. Reaksi Utama.

a. Pembentukan Olefine.

$$C_4H_9 - CH_2\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H\text{-}CH_3 \xrightarrow{M} C_4H_9 - CH\text{=}CH\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H\text{-}CH_3$$

b. Pembentukan Carbonium Tertiare.

$$C_4H_9 - CH\text{=}CH\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H\text{-}CH_3 \xrightarrow[\text{acid}]{HA} C_4H_9 - CH_2\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C^+}}\text{-}CH_3$$

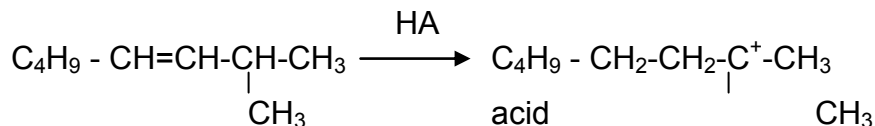
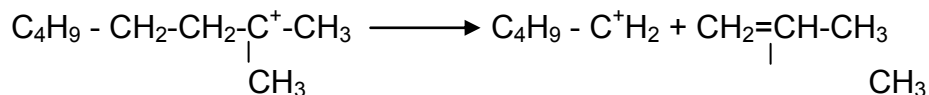
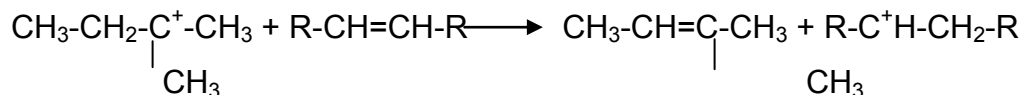
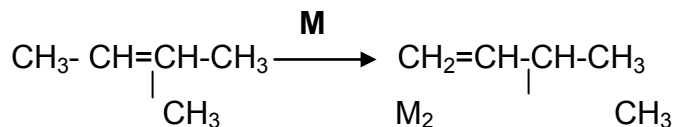
c. Cracking

$$C_4H_9 - CH_2\text{-}CH_2\text{-}C^{+}(CH_3)\text{-}CH_3 \longrightarrow C_4H_9 - C^{+}H_2 + CH_2{=}C(CH_3)\text{-}CH_3$$

d. Carbonium dan Olefine.

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}C^{+}(CH_3)\text{-}CH_3 + R\text{-}CH{=}CH\text{-}R \longrightarrow CH_3\text{-}CH{=}C(CH_3)\text{-}CH_3 + R\text{-}C^{+}H\text{-}CH_2\text{-}R$$

e. Hydrogenasi Olefine.

$$CH_3\text{- }CH{=}C(CH_3)\text{-}CH_3 \xrightarrow{M} CH_2{=}CH\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_3 \quad M_2$$

2. **Reaksi samping.**

Reaksi samping yang menyertai reaksi hydrocracking antara lain :

a. Nitrogen removel.

Senyawa Nitrogen dirubah menjadi amoniak dan hydrocarbon.

b. Sulphur Removel

Senyawa sulphur dirubah menjadi hydrogen sulfida dan hydrocarbon.

c. Oksigen Removel

Senyawa Oksigen dirubah menjadi air dan hydrocarbon.

d. Halida Removel

Senyawa-senyawa halida dirubah menjadi asam-asam halid dan hydrocarbon.

e. Penjenuhan Olefine

Senyawa-senyawa olefine di hydrogenasi menjadi parafine.

f. Metal Removel.

Senyawa metal organik terserap oleh katalis dan bereaksi dimana metal tertinggal dalam katalis dan hydrocarbon.

Reaksi-reaksi diatas umumnya adalah reaksi exsotermis. Rekasi umumnya akan naik temperatur setelah melewati katalis batch, agar reaksi dapat dikontrol maka kenaikan suhu pada reaktor batch dibatasi 55°C, sebagian besar dari reaksi hydrocracking membutuhkan gas hydrogen.

a. **Nitrogen Removel.**

N + 5 H_2 ⟶ CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 + NH_3

b. **Sulphur Removel.**

Merkaptan = CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-SH + H_2 ⟶ CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 + H_2S

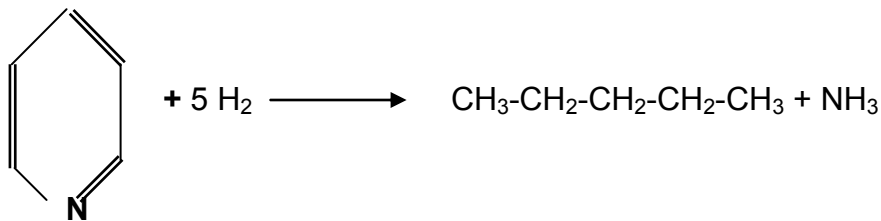
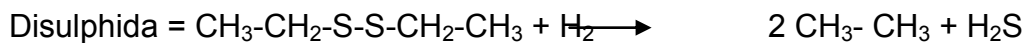
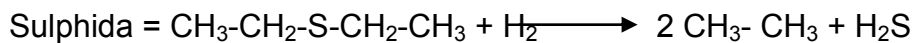
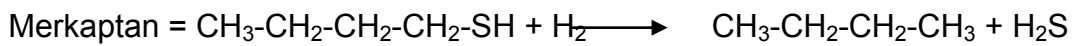
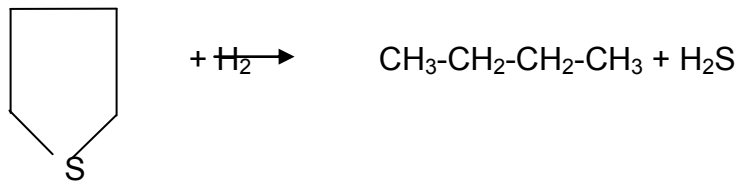
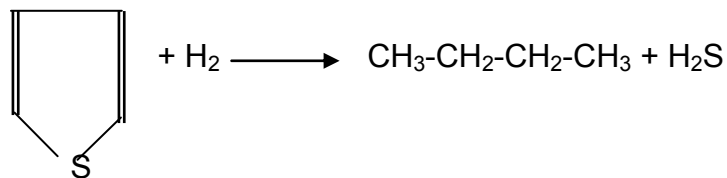
Sulphida = CH_3-CH_2-S-CH_2-CH_3 + H_2 ⟶ 2 CH_3- CH_3 + H_2S

Disulphida = CH_3-CH_2-S-S-CH_2-CH_3 + H_2 ⟶ 2 CH_3- CH_3 + H_2S

Cyclo sulphida =

S + H_2 ⟶ CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 + H_2S

Thiophene =

S + H_2 ⟶ CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 + H_2S

Bezene Thiophene =

c. Oksigen Removel.

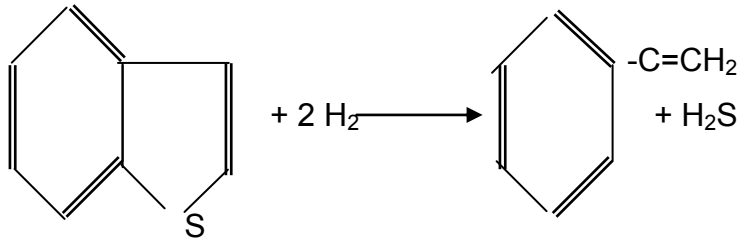
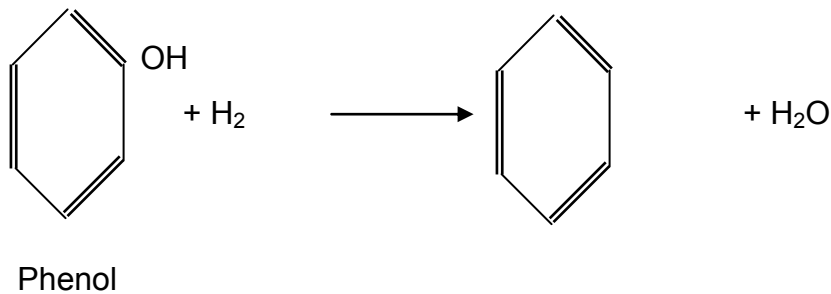
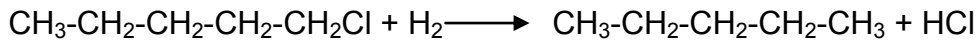
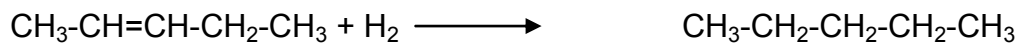
OH + H_2 ⟶ + H_2O

Phenol

d. Halida Removel.

CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2Cl + H_2 ⟶ CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 + HCl

e. Penjenuhan Olefine.

CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3 + H_2 ⟶ CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3

F. PROSES ALIR.

HC Unibon terdiri dari dua reaktor untuk fresh feed yang dipasang seri dan sebuah reaktor untuk recycle feed dengan menggunakan catalist DHC-6, dilengkapi dengan separator fraksionator, rangkaian penukar panas dan furnace.

Feed dicampur dengan gas H_2 dipanaskan melalui alat penukar panas dan dipanaskan lagi di furnace, kemudian ke reaktor. Reaksi-reaksi hydrocraking terjadi

didalam reaktor. Sesudah melewati alat penukar panas (HE), effluent reaktor dikondensasikan di kondensor dan masuk ke dalam pemisah cairan gas bertekanan tinggi (HPS), gas yang kaya dengan H_2 dikembalikan ke reaktor dengan bantuan compressor. Cairan dari pemisah tekanan tinggi (HPS) dialirkan ke flash drum bertekanan sedang, gas-gas dari HPS ke flash drum bertekanan, sedang cairan dilewatkan turbin untuk mengambil tenaganya, digunakan untuk penggerak pompa feed. Kemudian cairan dari flash drum bertekanan sedang, dialirkan ke flash drum tekanan rendah, dan gas-gas ringan yang masih ada akan terpisah keluar. Kemudian gas-gas tersebut diumpankan ke Amine treating dan LPG recovery unit. Cairan dari flash drum bertekanan rendah, dialirkan melalui alat penukar panas mengambil panas dari aliran produk fraksinator kemudian diunpankan ke Debuthanizer di bagian fraksionator.

Sisa-sisa gas ringan dari gas-gas kontaminan akan keluar di Debuthanizer, cairan bottom diumpankan ke Amine Treating dan LPG Recovary Unit.

Fraksionator memisahkan cairan bottom Debuthanizer menjadi beberapa fraksi. Overhead vapor dikondensasikan dan ditampung di overhead receiver, uap yang tidak terkondensasi dialirkan kesistim flare untuk mengatur tekanan kolom fraksinasi dan cairan dari over head receiver dimasukkan dalam splitter untuk dipisahkan menjadi Heavy Naphtha boiling range 85 – 160^{o}C dari bottom splitter. Gas yang tidak terkondensasi di overhead splitter receiver, dialirkan flare untuk mengatur tekanan di splitter, cairan sebagai light naphtha (boiling range 40 – 85^{o}C). Side stream produk yang pertama dari fraksinator adalah light kerosine (150 – 177^{o}C), sebagian dipakai sebagai reflux sebagian distrip dengan panas diesel oil. Light kerosine yang telah distrip ditampung dalam tangki sebagai kero blending komponen. Side stream yang kedua adalah Heavy Kerosine (177 – 260^{o}C) sebagian dikembalikan ke fraksinator, sebagian distrip dengan uap di reboiler dengan memakai sirkulasi diesel.

Side stream ke tiga adalah diesel oil (260 – 371^{o}C) sebagian dari hasil ini dipakai untuk pemanas heavy kerosine dan pembangkit uap bertekanan sedang sebelum diesel oil tersebut dikembalikan ke fraksinator dan sisanya distrip dan dipungut

sebagai finish produk. Cairan dan bottom fraksinator (bahan yang tidak bereaksi) diumpankan ke recycle reaktor yang sebelumnya dipanaskan lebih dahulu difurnace.

G. VARIABEL PROSES.

Variable process dan effect dari feed adalah merupakan variable yang penting dan kritis dalam mendesain unit Hydrocracking yang baru. Feed tidak selamanya dapat dievaluasi secara terus menerus didalam suatu plant, sehingga pengalaman-pengalaman masa lalu dipakai sebagai dasar untuk korelasi dalam pembuatan plant. Test yang dikembangkan oleh UOP dapat diberikan informasi mengenai aktivitas awal dan kestabilan katalis dari suatu system tertentu, test ini disebut Acclerated Stability Test (AST). Jika terjadi perubahan feed stock, maka dengan menggunakan procedure AST dapat dievaluasikan perubahan-perubahan parameter operasi. Variasi dari tekanan, recycle gas rate, combined ratio, space velocity, type feed dan temperatur.

1. Kualitas Fresh Feed.

Kualitas feed dari HC Unibon akan berpengaruh :

- Temperatur feed catalyst, untuk mencapai konversi total.
- Jumlah hydrogen yang dibutuhkan.
- Umur katalis antara waktu regenerasi.
- Kualitas produk

2. Fresh Feed Rate (LHSV)

$$LHSV = \frac{\text{Fresh feed } m^3/hr}{\text{Volume catalyst fresh feed reactor } m^3}$$

Flow fresh feed dinaikkan dengan volume catalyst constant, berarti LHSV naik, dan untuk mendapatkan conversi yang sama diperlukan temperatur yang lebih tinggi, effect selanjutnya kecepatan pembentukan coke naik dan umur catalyst antara regenerasi lebih pendek.

3. **Combined Feed Ratio (CFR).**

Feed yang tak terconversi keluar dari bottom fractionator, kemudian dikembalikan lagi ke reactor sebagai recycle feed.

$$CFR = \frac{\text{Fresh feed + Liq Recycle}}{\text{Fresh feed}}$$

Tujuan material yang tak terkonversi kembali ke reactor adalah sebagai berikut :

a. Recycle liquid merupakan reactan yang stabil, jika dikembalikan dan dicampur dengan fresh feed akan susah bereaksi karena biasanya recycle feed sudah menjadi desulphurisasi dan saturated.

   Jika bereaksi yang ditimbulkan hanyalah panas dan reaksi hydrocracking dengan dasar ini maka recycle reaktor hanya satu bed, dan tidak diperlukan quanching hydrogen.

b. Recycle merupakan severity dari operasi dapat ditunjukkan oleh conversi per pass.

4. **Tekanan Partial Hydrogen.**

Tekanan partial hydrogen pada operasi didasarkan atas feed stock yang digunakan dan konversi yang diinginkan. Fungsi dari hydrogen adalah untuk menjenuhkan olefin dan aromatic, juga hasil dari pemecahan hydrogen selain berfungsi sebagai reaktan juga berfungsi sebagai pencegah terbentuknya coke.

Operasi unit pada tekanan partial lebih kecil dari desain dan pada waktu yang lama akan berakibat deaktivasi catalyst dipercepat. Variable yang berperan dalam hal mengontrol tekanan partial adalah purity dari recycle gas yang mana harus dijaga pada harga yang telah ditentukan.

Kemurnian hydrogen dapat diperbaiki dengan jalan :

a. Naikkan purity hydrogen dari gas make up.
b. Venting recycle gas pada high pressure separator.
c. Turunkan temperatur pada high pressure separator.

5. **Recycle Gas Rate (H_2/HC ratio)**

   Kontrol antara H_2, hydrocarbon dan catalyst perlu dijaga tetap sempurna, untuk itu perlu disirkulasikan recycle gas melalui circuit realtor kontinyu.

   Perhitungan H_2/HC ratio adalah perbandingan antara H_2 yang disrikulasikan terhadap fresh feed yang diumpankan ke calatyst.

$$H_2 / HC = \frac{\text{Recycle Gas Rate (SCF/day) x purity } H_2}{\text{Fresh feed BFD}}$$

   Variable untuk mengatur/menjaga H_2/HC ratio :

   a. Recycle gas rate
   b. Recylce gas purity
   c. Fresh feed rate

6. **Temperatur.**

   Temperatur adalah variable yang sangat penting, temperatur lebih tinggi maka reaksi akan lebih cepat dan conversi akan naik, sebaliknya deaktivasi katalis makin cepat juga, norma temperatur antara 343 – 482^oC.

   Reaksi yang terjadi adalah Exotermis, karena itu temperatur akan naik begitu recycle gas feed mengalami reaksi di bed catalyst. Ada kemungkinan terjadinya pengambilan panas oleh reaktor, lambat dan panas yang timbul lebih banyak, sehingga temperatur naik dengan cepat peristiwa inilah yang disebut temperatur runway. Kalau temperatur run way tak terkontrol akan menyebabkan kerusakan pada equipment.

   Temperatur run way dapat dicegah dengan :

   a. T di bet catalyst tidak boleh lebih 56^oC.
   b. Naikkan rate feed dulu baru naikkan temperatur reaktor, kalau mau menaikkan feed, sebaiknya turunkan dulu temperatur dan kemudian turunkan temperatur jika mau menurunkan feed.

c. Selalu diusahakan kenaikan/penurunan temperatur secara bertahap dan halus (3 – 5,6^{o}C) per jam jika temperatur diatas 343^{o}C.
d. Segera turunkan temperatur inlet reaktor jika terikut pada upset flow dari feed.
e. Semua operator harus familiar dengan procedur emergency.

7. Kualitas Hydrogen Make Up.

Proses hydrocracking adalah memerlukan hydrogen, karena itu hydrogen harus ditambah untuk menjaga tekanan system agar tidak turun.

Hydrogen yang di make up diperlukan untuk mengganti :

a. Hydrogen yang dikonsumsi untuk reaksi.
b. Hydrogen yang terlarut dalam hydrocarbon.
c. Hydrogen yang hilang dari packing, seal dan mechanical loss lainnya.
d. Hydrogen yang diventing lewat HPS, untuk menjaga purity di recycle gas.

Kualitas dari make up gas perlu diperhatikan karena akan mempengaruhi H_2/HC ratio.

Specifikasi dari hydrogen make up :

- H_2 = 95,0 % vol (maximum)
- Methan + N_2 = 5,0 % vol (maximum)
- CO + CO_2 = 10 – 50 ppm (maximum)

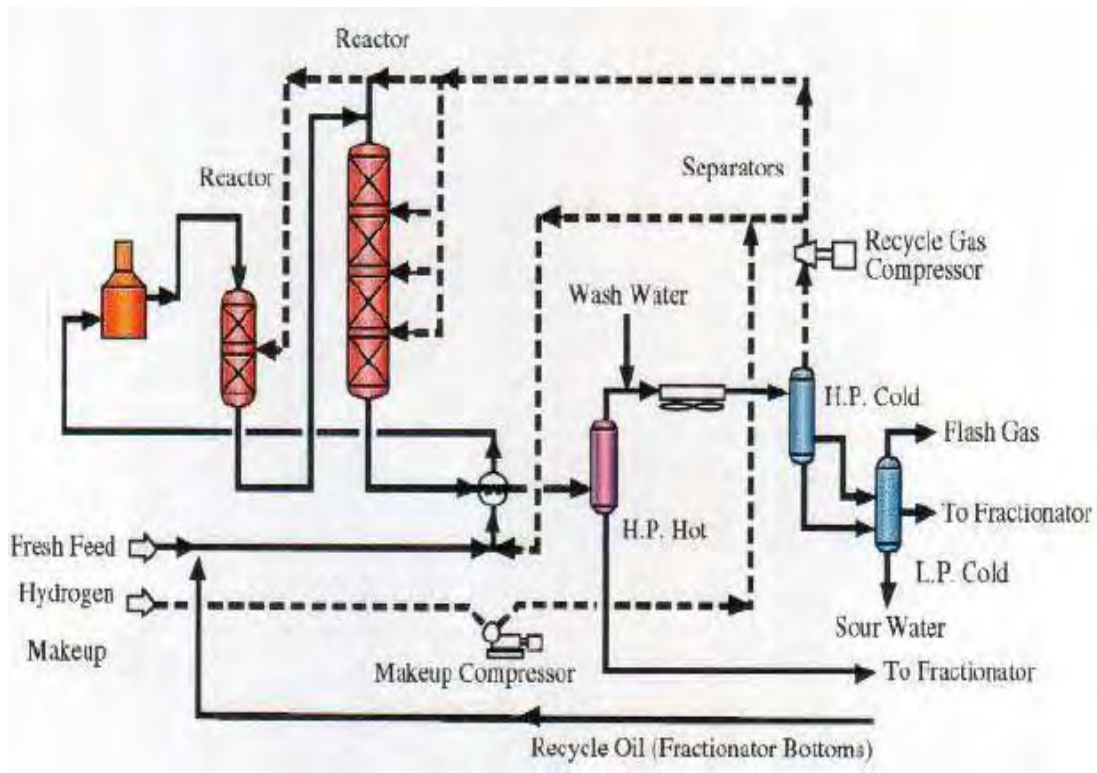
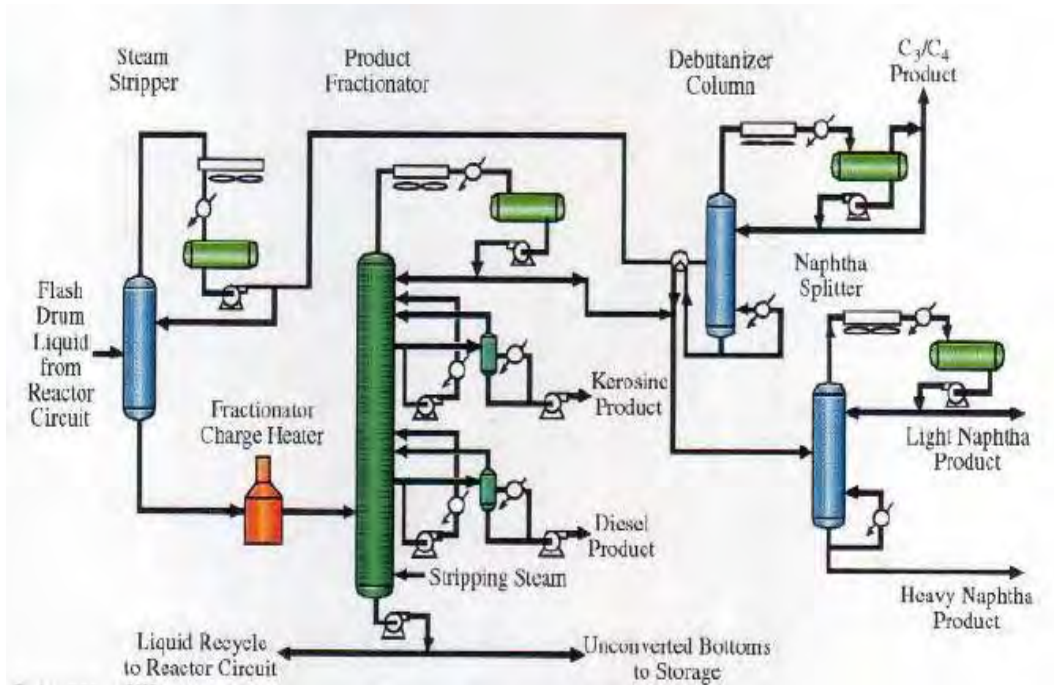
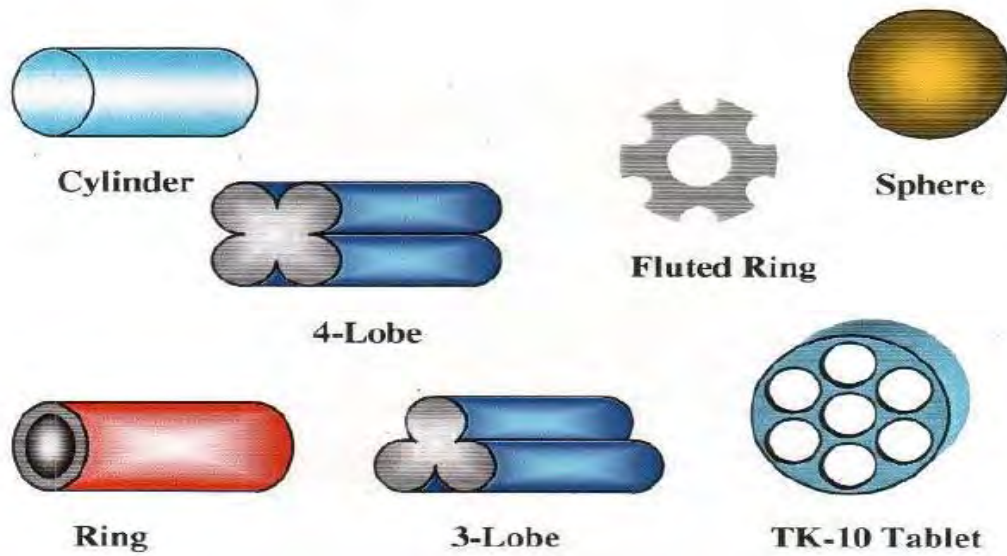
H. KUALITAS FEED DAN PRODUK.

Kualitas feed dan produk adalah sebagai berikut :

Tabel : 10 – 1
Kualitas Feed dan Produk

Feed :	
API Gravity	31
Sulfur (wt %)	0,13
Tota Nitrogen (wt %)	0,06

Total Metal (wt %)	-
Conradson Carbon Residue (wt %)	-
Range Distilasi (^oF)	690 – 1080
Produk :	
Light Naphtha	73
API Gravity	
Distillation	
IBP ^oC	52
50 % ^oC	69
EP ^oC	91
Heavy Naphtha	
- API Gravity	59,5
- Distillation	
- IBP ^oC	95
- 50 % ^oC	107
- EP ^oC	134
Light Kerosine	
- Specific Gravity	0,75
- Boiling Range ^oC	149 – 177
- Smoke point mm	27
Heavy Kerosine	
- Specific Gravity	0,813
- Boiling Range ^oC	177 – 310
- Aromatic % vol	10
- Sulfur (wt ppm)	5
- Aniline point	72
- Flash Point ^oC	63
- Pour point ^oC	57
Diesel	

- Specific Gravity	0,824
- Boiling Range °C	310 – 371
- Sulfur (wt ppm)	5
- Flash Point °C	121
- Aniline point	210
- Pour point °C	-

Gambar : 10 – 1
Hydrocracking satu Tahap

Gambar : 10 – 2
Proses Hydrocracking Seksi Fraksinasi

Gambar : 10 – 3

Bentuk katalis

BAB. XI
CATALYTIC CRACKING

A. UMUM

Catalytic cracking adalah suatu proses perengkahan atas bantuan panas dan katalis. Dikenal pada tahun 1923 oleh EWELPTLY dan pada saat teknologi dan mutu pada saat itu berkembang sangat pesat dari proses fixed bed sampai fluid bed demikian juga pembentukan katalis.

Pada mulanya adalah proses boundry dan unit ini merupakan fixed bed, reaktor yang menggunakan pil-pil dari alam sebagai katalis. Uap minyak mengalir melalui bed tersebut sehingga terjadi perengkahan dipermukaan katalis selama terjadi penempelan coke dipermukaan katalisator sehingga menurunkan keaktifan reaksi setelah kira-kira

10 menit, kemudian untuk mengaktifkan kembali katalis dengan jalan dibakar. Coke yang menempel tadi diregenerasi, ini memerlukan waktu ± 20 menit, sehingga dalam 1 cyclus dan regenerasi serta reaksi dibutuhkan waktu 30 menit. Untuk mendapatkan proses secara kontinyu dibuat proses secara paralel.

B. PROSES.

Perusahaan minyak besar ESSD menyelidiki kemungkinan untuk mendapatkan proses benar-benar kontinyu dengan cara memisahkan tempat reaksi dan regenerasi. Untuk memungkinkan hal ini harus dilakukan transfer bolak-balik dari katalis antara reaktor dan regenerator ini ternyata dapat dijalankan dengan memakai dasar-dasar aliran benda pada (fluidais solid dan fluidais bed) ternyata juga merupakan media pemindah panas yang baik untuk menghilangkan over heating dari katalisator dan regenerator setelah dilakukan penyelidikan yang mendalam. Lahir fluida unit yang pertama pada tahun 1942 dengan nama fluid catalitic cracking model No. 1 disebabkan oleh kebutuhan bensin yang besar pada PD II, maka antara tahun 1941 s/d 1945 telah dibangun 32 unit di beberapa negara meskipun belum diketahui akan keberhasilan dengan baik unit tersebut.

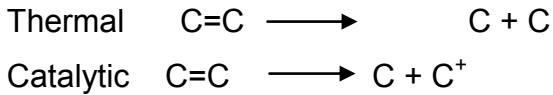
Perkembangan selanjutnya adalah perbaikan-perbaikan maka lahir beberapa model yaitu : 2 dan 3 dan lahir terakhir model 4 dibangun pertama pada tahun 1949. Maskapai yang mempunyai patent sendiri didalam fluid unit adalah UOP dan MWLMO yang dikenal dengan orto flow process tetapi fluid ini yang paling banyak dikilang seluruh dunia adalah patent dari ESSO. Pertamina memiliki catalitic cracking unit (FCCU model 4) juga patent dari ESSO.

C. MEKANISME REAKSI.

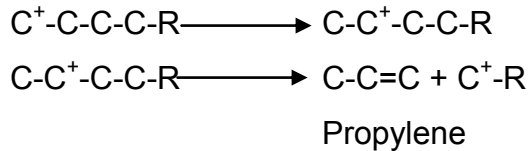
Hydrocarbon yang berada dalam feed karena adanya catalysator yang bersifat asam akan memberikan H_{ion} dan ini penting sekali pada pemecahan hydrocarbon yang mengikuti pemecahan carbonium ion.

Carbonium ion timbul karena energi yang hanya dihasilkan oleh proton H^+ yang ditimbulkan oleh katalisator.

Thermal C=C ⟶ C + C

Catalytic C=C ⟶ $C + C^+$

Mekanisme carbon ion setara isomerisasi

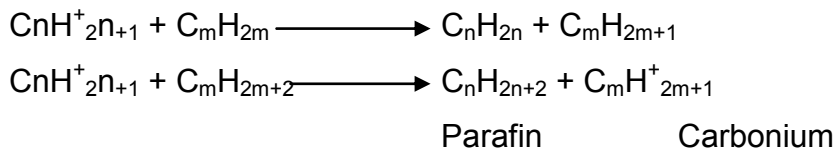
$C^+\text{-C-C-C-R} \longrightarrow \text{C-}C^+\text{-C-C-R}$

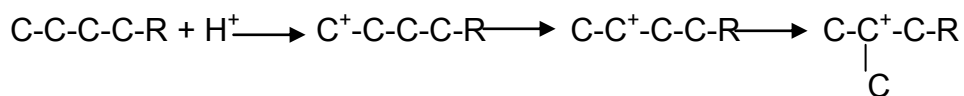
$\text{C-}C^+\text{-C-C-R} \longrightarrow \text{C-C=C} + C^+\text{-R}$

Propylene

Jadi ion carbonium yang terbentuk mengalami isomerisasi kemudian cracking membentuk propylene dan ion carbonium yang lebih pendek dan hal ini berjalan terus sehingga cyclus tidak dapat terpecah lagi menjadi dua bagian.

$CnH^+{}_2n_{+1} + C_mH_{2m} \longrightarrow C_nH_{2n} + C_mH_{2m+1}$

$CnH^+{}_2n_{+1} + C_mH_{2m+2} \longrightarrow C_nH_{2n+2} + C_mH^+{}_{2m+1}$

Parafin Carbonium

1. **Sifat utama ion carbonium**
   a. Terbentuk karena proton dari katalisator.
   b. Isomerisasi carbon primer ke secunder dapat juga tertiare juga aktivasi katalis sangat kuat.

   $\text{C-C-C-C-R} + H^+ \longrightarrow C^+\text{-C-C-C-R} \longrightarrow \text{C-}C^+\text{-C-C-R} \longrightarrow \text{C-}C^+\text{(-C)-C-R}$

   c. Pemecahan menjadi olefin dan suatu ion yang lebih pendek.
   Untuk hydrocarbon yang jenuh siklus atau rantai bercabang mula-mula terbentuk olefin karena cracking kemudian terbentuk ion carbonium karena adanya katalisator.

Ini semua adalah reaksi primer, reaksi secunder berupa polymerisasi dan penjenuhan dari senyawa-senyawa uang tidak jenuh.Crack ability feed dapat dibedakan yaitu :

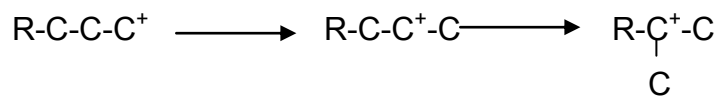
- Macam hydrocarbon.
- Besar kecilnya molekul yang dicrack.

2. Cracking terhadap Olefine.

a. Olefin yang bercampur dengan katalis yang bersifat asam akan membentuk ion carbonium.

$$R\text{-}C\text{-}C{=}C^{+} + H^{+} \longrightarrow R\text{-}C\text{-}C\text{-}C^{+}$$

b. Isomerisasi

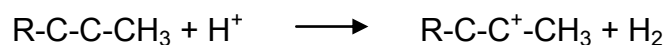
$$R\text{-}C\text{-}C\text{-}C^{+} \longrightarrow R\text{-}C\text{-}C^{+}\text{-}C \longrightarrow R\text{-}\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C^{+}}}\text{-}C$$

c. Pemecahan carbonium ion

$$R\text{-}C\text{-}C^{+}\text{-}C \longrightarrow C\text{-}C{=}C + R^{+}$$

d. Isomerisasi ion carbonium R^{+} dst.

3. Reaksi terhadap Parafine.

Membentuk carbonium ion.

$$R\text{-}C\text{-}C\text{-}CH_3 + H^{+} \longrightarrow R\text{-}C\text{-}C^{+}\text{-}CH_3 + H_2$$

Setelah terjadi carbonium ion maka langkah selanjutnya sama dengan olefin yaitu carbonium ion mengalami isomerisasi menjadi ion carbonium.

Parafine ini banyak memberikan gas dan gas ini mengandung C_3 dan C_4.

4. Cracking Terhadap Naphthene.

Disini hydrocarbon akan pecah membentuk olefine dan aromat.

a. $CH_3\text{-}C(H)(CH_3)\text{-}CH_3 + H^+ \longrightarrow CH_3\text{-}C^+(CH_3)\text{=}CH_3$

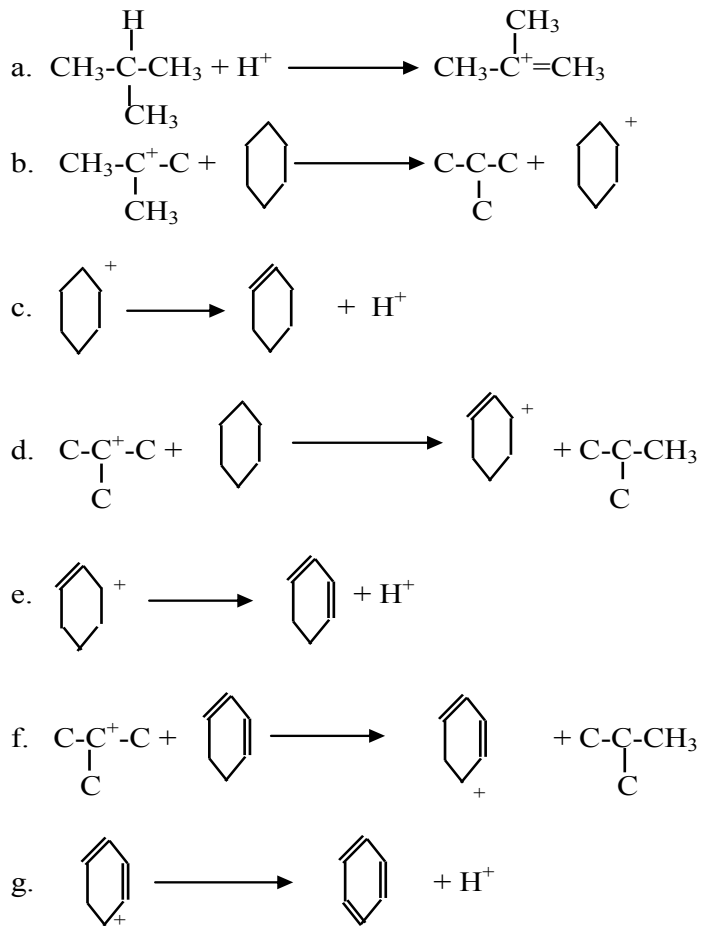
b. $CH_3\text{-}C^+(CH_3)\text{-}C$ + [cyclohexane] ⟶ C-C(C)-C + [cyclohexyl cation]$^+$

c. [cyclohexyl cation]$^+$ ⟶ [cyclohexene] + H^+

d. $C\text{-}C^+(C)\text{-}C$ + [cyclohexane] ⟶ [cyclohexenyl cation]$^+$ + $C\text{-}C(C)\text{-}CH_3$

e. [cyclohexenyl cation]$^+$ ⟶ [cyclohexadiene] + H^+

f. $C\text{-}C^+(C)\text{-}C$ + [cyclohexadiene] ⟶ [cyclohexadienyl cation]$^+$ + $C\text{-}C(C)\text{-}CH_3$

g. [cyclohexadienyl cation]$^+$ ⟶ [benzene] + H^+

5. Reaksi Terhadap Aromat.

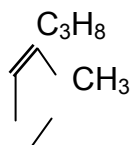
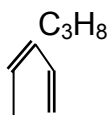
Feed stock yang bersifat aromatik sifat crackinya adalah :

a. Untuk aromat yang tidak ter substitusi sukar sekali crack.

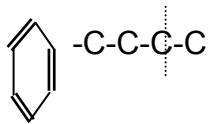
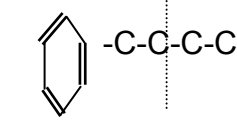
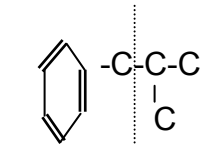
b. Untuk aromat yang ter substitusi maka pemecahan akan terjadi pada rantai cabang makin besar cabangnya makin mudah pecah.

Kecepatan reaksi pemecahan tergantung pada macam rantai cabang yang ada misalnya cabang yang lain itu methyl, ini akan mudah dicrack dari pada semula

C_3H_8 C_3H_8

CH_3

Lebih sulit di crack   Lebih mudah di crack

Pemecahan subsitusi primer lebih sukar dari pada secunder dan lebih sukar tertiare

-C-C-C-C   -C-C-C-C   -C-C-C
                              |
                              C

Primair   Secunder   Tertiare

Paling sulit   paling mudah

D. KATALIS.

Katalisator dalam proses cracking mempunyai peranan yang penting, oleh karena itu disamping pengembangan teknologi proses, juga dikembangkan mutu katalisator. Dalam pengembangan penggunaan katalisator ada beberapa generasi diantaranya :

Generasi pertama :Natural clay (clay alam) seperti :

1. Bentonit component utama montmorilonite
2. Hydrat Silica Alumina mengandung Magnesia.

Generasi kedua (1940) Katalisator Synthetis : Silica Alumina Amorp.

Generasi ketiga Catalysator zeolite : Sodalite, zeolite A, Faujasite dan lain-lain.

Bentuk-bentuk katalis antara lain :

1. Natural clay
2. Amorph
3. Zeolit

Katalis yang baik harus memiliki sifat-sifat sebagai berikut :

1. Aktivitas yang tinggi, dalam jumlah yang kecil dapat memenuhi keinginan pemakai.

2. Selectivitas yang baik, mempunyai daya menghasilkan produk yang diinginkan/berharga.
3. Stabil (mantap), aktivitasnya tidak akan turun dengan cepat karena pengaruh kondisi fisis, mechanis dan racun katalis.
4. Mudah mengoprasikan dan ekonomis.

Bekerjanya katalisator dalam proses katalitik cracking umumnya mengikuti tahap-tahap sebagai berikut :

1. Proses diffusi luar yaitu proses mendekatnya/transportasi bahan (reaktan) kepermukaan katalis.
2. Proses adsorbsi reaktan ke pori-pori permukaan active katalis.
3. Proses Reaksi kimia dalam place penyerapan.
4. Proses desorbsi yaitu proses pengeluaran hasil-hasil reaksi dari permukaan aktive katalisator.
5. Proses pengeluaran hasil-hasil reaksi meninggalkan permukaan katalisator.

Jenis katalis yang dipakai dalam proses katalitik craking adalah Alumina Silica baik natural (bentonite) maupun sintetis (amorp dan zeolite).

Katalis dapat dibentuk butir atau bubuk, katalis berbentuk butir dipakai fixed bed dan moving bed, sedangkan katalis bentuk bubuk dipakai pada fluidized bed.

Tabel : 11 - 1
Katalis Butir

Sifat Katalis	Amorp		Zeolite	
	Fresh	Equilibrium	Fresh	Equilibrium

Komposisi, % wt				
Al_2O_3	12	12	13	13
SiO_2	88	88	87	87
Berat jenis Bulk, g/cm^3	0,74	0,81	0,82	0,86
Diameter partikel rata-rata	0,14	0,12	0,14	0,12
	200	135	140	102
Luas permukaan, m^2/g	0,46	0,37	0,44	0,44
Volume pori, cm^3				

Tabel : 11 - 2
Katalis Bubuk

Sifat Katalis	Amorp		Zeolite	
	Fresh	Equilibrium	Fresh	Equilibrium
Komposisi, % wt				
Al_2O_3	28	26	31	31
SiO_2	72	72	69	69
Luas permukaan, m^2/g	415	140	336	97
Berat jenis Bulk, g/cm^3	0,39	0,70	0,62	0,68
Ukuran partikel,% wt				
0 – 20	2	0	2	0
0 – 40	17	8	19	6
0 – 80	68	68	72	75
Ukuran partikel rata-rata	66	63	62	62

E. UMPAN DAN PRODUK.

Untuk mendapatkan hasil yang diharapkan dari segi kuantitas maupun kualitas jenis umpan memegang peranan penting. Untuk mendapatkan hal tersebut persyaratan umpan Catalytic Cracking sebagai berikut :

1. Gravity ^oAPI : 28 - 30
2. Boilling range 600 - 1100^oF
3. ASTM Distilasi recovery 700^oF = 10 % max
4. Conradsion carbon residue weight = 0,5 % max
5. Water content 0,05 % max khusus cold.

Sedangkan Produk-produk Catalytic Cracking anatara lain :

1. C_1 dan C_2 untuk Fuel gas
2. C_3 poly propyline
3. C_4 LPG
4. Catalitic Naphtha.
5. LCGO
6. HCGO
7. Slurry

F. REGENERASI.

Didalam regenerator coke yang dihasilkan selama reaksi harus dibakar, mula-mula udara regenerasi dilewatkan distributor (sebuah plat yang berhubung-hubungan) dibawah bed fluid catalyst, tetapi ini memberikan kenaikan korosi distributor . Deasin terakhir memungkinkan discharge spent catalyst langsung kedalam bed regenerator dan hanya udara dilewatkan melalui distributor.

Distrbutor udara yang baik adalah penting untuk memperoleh pemanfaatan oksigen yang baik.

Dalam unit-unit didesain baik coke dalam katalis dapat dikurangi dari 1% menjadi kira-kira 0,2 s/d 0,3 % wt pada spent katalis.

Kelebihan O_2 dalam flue gas dapat serendah 0,1 – 0,2% vol.

Pada kondisi reaktor 620 – 700°C dan pada kelebihan oksigen yang rendah, karbon hanya sebagian terbakar menjadi CO_2, CO_2/CO ratio normalnya = 1,5 – 2,0. Salah satu problem sering ditemukan didalam regenerasi adalah : After Burning, adalah pembakaran CO dengan kelebihan oksigen pembakaran CO menjadi CO_2 didalam delute fase diatas katalis bed. Tambahan pemberian panas menaikkan temperatur flue gas, yang apabila tidak dikontrol dapat merusak cyclon karena panas berlebihan mencapai titik kerusakan metal. Salah satu metode kontrol adalah injeksi air untuk menurunkan temperatur tetapi seperti telah dijelaskan sebelumnya, ini mempunyai efek merusak produksi coke dan juga pada aktivitas katalyst karena steam pada suhu tinggi mendeactivekan catalyst secara sepat. Resiko after burning diminimumkan dengan kontrol kelebihan udara yang tepat pada tingkat yang rendah. Peralatan dapat dipasang untuk menghalangi membakar CO didalam flue gas dan memanfaatkan panas untuk menaikkan steam (CO boiler). Pada unit dengan tekanan regenerator kira-kira 25 psig, power recovery turbine dapat dimanfaatkan untuk mengambil tenaga yang diperlukan untuk memproses gas.

Udara yang diperlukan untuk membakar gas akab berubah-ubah dengan sejumlah faktor tetapi secara normal kira-kira 11,5 lb udara/lb coke terbakar dengan coke mengandung 8 – 10 % hydrogen.

G. ALIRAN PROSES.

Umpan panas yaitu LVGO, HVGO secara bersama-sama masuk ke feed Accumulator D-6. Umpan dingin dari TK-191 dan 192 setelah mendapatkan pemanasan pendahuluan di heat exchanger E-1 masuk ke D-6 pada suhu 250°F. Didalam D-6, fresh feed dicampur dengan HCGO recycle, kemudian dipompakan ke E-2 dan F-2 untuk mendapatkan pemanasan pendahuluan.

Pada suhu 736°F, umpan panas ini dicampur dengan slurry recycle dan berupa total feed menuju reaktor melalui feed reiser. Total feed dan regenerated catalyst bertemu pada feed reiser pada suhu 975°F, bersama-sama memasuki dense bed reaktor. Pada suhu ini, umpan panas akan berubah dari phase liquid menjadi phase uap dan secara langsung mengalami reaksi perengkahan dan reaksi-rekasi yang lain mengikutinya.

Hasil-hasil perengkahan, dalam phase uap meningkatkan reaktor melalui overhead line menuju fraksinator untuk mendapatkan pemisahan fraksi-fraksinya. Sejalan dengan itu, reaksi perengkahan akan mengakibatkan terjadinya pembentukan cake yang menutupi permukaan katalisator. Katalisator yang sudah tidak aktif ini, dialirkan ke regenerator untuk meregenerasi dengan cara membakar coke tersebut. Proses regenerasi katalisator ini adalah reaksi pembakaran antara coke dan udara dari MAB. Hasil pembakaran yaitu flue gas berupa CO_2, CO dan H_2O meninggalkan regenerator melalui stack. Katalisator yang sudah diaktifkan ini dikembalikan ke reaktor melalui U bend untuk mengadakan proses selanjutnya. Di puncak regenerator dilengkapi dengan cyclone 2 tingkat, dimana butiran halus katalis yang terbawa flue gas ditangkap dan dikembalikan ke dense bed regenerator. Di puncak reaktor, hasil-hasil perengkahan meninggalkan overhead line setelah melalui cyclone 2 tingkat, yang juga berfungsi untuk menangkap butiran-butiran katalis yang terbawa aliran dan mengembalikannya ke dense bed reaktor. Di fraksinator, hasil-hail perengkahan dipisahkan secara distilasi atmospherik berdasarkan jarak titik didih masing-masing fraksi.

Adapun hasil-hasil yang diperoleh setelah pemisahan ialah :

1. Fraksi low pressure gas dan low pressure distilate dari puncak menara, sebagai hasil puncak.
2. Light cycle gasoil (LCGO) sebagai hasil samping.
3. Heavy cycle gasoil (HCGO) sebagai hasil samping.
4. Slurry sebagai hasil dasar.

Hasil puncak meninggalkan menara (T-1) pada suhu 250^{o}F, masuk kekondensor K-4 untuk mendapatkan pengembunan dan kemudian ditampung dalam distillate drum (D-7). Dari (D-7), gas yang tidak mengembun diisap oleh kompressor (C-101) dan diteruskan ke light end untuk proses selanjutnya.

Fraksi naphtha dari (D-7) dipompakan, kemudian bersama-sama dengan gas dari (C-101) dimaukkan ke absorber Deethanezer feed drum (D-101), untuk proses

selanjutnya, LCGO ditarik tray 8 T-1, masuk ke LCGO stripper T-2 guna memisahkan fraksi ringan dengan bantuan stripping steam.

HCGO ditarik dari tray 4 (T-1), masuk ke HCGO stripper (D-5) untuk pemisahan fraksi ringan dengan bantuan stripping steam.

Produk HCGO ini kemudian dipompakan menjadi 2 aliran yaitu :

1. HCGO recycle feed masuk ke feed Accumulator (D-6).
2. Produk HCGO ke tangki penyimpan.

Slurry ditarik dari dasar (T-1), dipompakan dan dipisahkan menjadi 3 aliran yaitu :

1. Sebagai slurry pump around, dikembalikan ke bagian dasar T-1
2. Slurry recycle feed masuk ke inlet reaktor.
3. Produk slurry ke tangki penyimpanan.

Tabel : 11 - 3
Kondisi Operasi FCCU

Parameter Operasi	Kondisi
Suhu, ^oF	
- Reactor dense bed	890
- Regenerator dense bed	1140
- Regenerator stock	1115
- Regenerator Cat. U-bend	1120
- Spent. Cat. U-bend	895
- Furnace inlet	670
- Furnace outlet	736
- Feed riser	975
- Reactor vapor line	870
- Top fractionator	250
- Bottom fractionator	710
- HAB discharge	305
Tekanan, psig	
- Reactor	12,0
- Regenerator	11,8
- P Reactor/regenerator	0,2
- MAB discharge	18,0
- Top fractionator	6,5
Flow :	14122
- Fresh feed, B/D	17716

- Total feed, B/D - MAB rate, SCFM - Stripping steam ke reaktor, lb/hr - Sirkulasi katalis, ton/menit **Level Katalis, %** - Reactor Regenerator	21956 3942 11,02 40 57

H. VARIABEL PROSES.

Sesuai dengan tujuannya, FCCU berfungsi untuk merengkah fraksi gas oil guna memperoleh produksi gasoline yang bermutu tinggi dan pada jumlah yang optimum dapat dihasilkan. Untuk mencapai tujuan ini, diperlukan suatu pengontrolan kondisi operasi yang mantap. Pengontrolan dapat dilakukan melalui beberapa variable proses yang secara langsung mempengaruhi proses perengkahan yang terjadi dan spesifikasi produksi yang akan dihasilkan.

Variable-variable prosesnya adalah sebagai berikut :

1. Combine Feed Ratio (CFR)
2. Crackbility
3. Suhu Reaktor
4. Reaktor hold up
5. Kecepatan sirkulasi katalisator
6. Catalyst to Oil Ratio (C/O ratio)
7. Reactor Holding Time
8. Space Velocity
9. Catalyst Particle Size
10. Tekanan Reaktor
11. Konversi.

1. Combine Feed Ratio (CFR).

CFR ini adalah suatu angka perbandingan antara total feed dengan frseh feed yang masuk reaktor.

Dapat dirumuskan :

$$CFR = \frac{\text{Total feed}}{\text{Fresh feed}} = \frac{\text{Fresh feed + Recycle feed}}{\text{Fresh feed}}$$

Dalam operasinya, CFR ini dapat bervariasi antara 1 sampai 2.

Harga ini dipengaruhi oleh jumlah recycle rate yang dikembalikan ke raktor. Kenaikan recycle rate akan mempertinggi konversi, tetapi pembentukan karbon dipermukaan katalisator akan bertambah keaktifannya akan menurun.

2. Crackbility.

Crackbility adalah suatu sifat yang menunjukkan kemampuan feed untuk direngkah. Sifat ini tergantung pada jenid dan komposisi senyawa hydrokarbon yang terkandung dalam bahan mentah yang diolah mengandung senyawa-senyawa Parafine, Olefine, Naphthene dan Aromat, dimana kemampuan merengkah dari masing-masing senyawa berbeda-beda.

Urutan crackbility dari jenis persenyawaan tersebut adalah :

a. Olefin
b. Akyl benzene dengan rantai cabang lebih besar dari C_3
c. Naphthene
d. Poly methyl aromatic
e. Parafine
f. Aromatic tanpa substitusi.

Secara keseluruhan, apabila komposisi persenyawaan yang terkandung dalam feedstock diketahui, maka gambaran mudah tidaknya reaksi perengkahan dapat juga diketahui, sehingga pengontrolan kondisi operasi dapat disesuaikan.

3. Suhu Reaktor.

Suhu direaktor mempengaruhi kecepatan reaksi. Makin tinggi suhu reaktor, makin tinggi kecepatan reaksi. Proses berjalan lebih hebat dan reaksi perengkahan lebih cepat. Pada normal operasi, suhu didense bed reaktor berkisar 890^oF.

Pengaruh kenaikan suhu terhadap produksi adalah :

a. Kenaikan produksi gas
b. Kenaikan konversi.
c. Pembentukan coke bertambah.

4. **Reaktor Hold Up.**

Reaktor Hold Up ialah suatu angka yang menunjukkan jumlah katalisator yang terdapat didalam dense bed pada setiap saat.

Jumlah ini diukur dengan satuan berat (dalam ton), diatur melalui penambahan/pengurangan katalisator didalam sistim.

Kenaikan reaktor Hold Up akan menaikkan waktu kontak antara umpan dan katalisator, sehingga akan menaikkan konversi.

Dalam operasinya, reaktor hold up adalah 15 ton maximum.

5. **Kecepatan Sirkulasi Katalisator.**

Kecepatan sirkulasi katalisator ialah jumlah (dalam berat) dari katalisator per satuan waktu (dalam menit) yang dialirkan dari reaktor ke regenerator dan sebaliknya. Kenaikan sirkulasi katalisator akan menambah intensitas perengkahan sehingga konversi akan naik.

Pengaruh lain dari kenaikan sirkulasi katalisator ini adalah :

a. Keseimbangan panas antara reaktor dan regenerator makin baik.
b. Deaktifasi katalisator akan terlambar.

6. **Catalyst to Oil Ratio (C/O ratio).**

Catalyst to Oil Ratio ialah perbandingan berat (dalam lb) katalisator yang disirkulasikan ke Reaktor dengan berat (dalam lb) umpan yang masuk reaktor.

Dapat dirumuskan sebagai berikut :

$$C/O = \frac{\text{Catalyst Circulation Rate}}{\text{Total feed rate}}$$

Kenaikan C/O ratio akan menaikkan konversi. Dalam operasi sehari-hari, C/O ratio ini dapat bervariasi antara 3-7 lbs catalyst/lb oil feed.

7. **Reactor Holding Time.**

Reactor holding time ialah waktu tinggal yang menyatakan lamanya katalisator berada didalam reaktor, diukur dalam satuan menit.

Dapat dirumuskan sebagai berikut :

$$\text{Reactor holding time} = \frac{\text{60 menit/jam}}{\frac{C}{O} \times \frac{\text{Oil feed rate, lb/jam}}{\text{Reactor hold up, lb}}}$$

Reactor Holding Time dipengaruhi oleh besarnya C/O ratio.

Makin tinggi C/O ratio pada feed rate yang tetap, makin cepat sirkulasi katalisator, reactor holding time akan turun, akibatnya :

a. Konversi akan naik.
b. Deaktivasi katalisator akan berjalan lambat.

Pada normal operasi, reactor holding time berkisar 2 – 4 menit.

8. **Space Velocity.**

Space velocity ialah total feed rate (dalam lb/jam) dibagi dengan reactor hold up. Dapat dirumuskan sebagai berikut :

$$\text{Space Velocity} = \frac{W/H}{W} = \frac{\text{Total feed rate, lb/jam}}{\text{Reactor hold up, lbs}} = \text{jam}^{-1}$$

Kenaikan space velocity disebabkan oleh terlalu banyaknya total feed rate atau terlalu kecilnya reactor hold up akan mengakibatkan penurunan konversi. Pada normal operasi, space velocity adalah sebesar 17,7 jam^{-1}.

9. **Catalyst Particle Size.**

   Catalyst particle size ialah ukuran partikel katalisator, diukur dengan satuan mikron. (1 mikron = 1/1000 mm).

   Makin kecil partikel katalisator, makin luas permukaan aktifnya sehingga kontak dengan umpan akan semakin besar. Hal ini akan menaikkan konversi.

10. **Tekanan Reaktor.**

    Tekanan reaktor bukanlah merupakan suatu variable dalam operasi FCCU, walaupun perubahan tekanan ini dapat mempengaruhi intensitas reaksi. Kenaikan tekanan reaktor akan mengakibatkan terjadinya reaksi sekunder yang tidak dikehendaki, sehingga produksi gasoline akan turun dan produksi gas akan naik.

11. **Konversi.**

    Di FCCU salah satu parameter yang menunjukkan mutu operasi adalah Konversi 430.

    Konversi 430 ini adalah prosentase dari fresh feed yang dapat direngkah menjadi produk lain yang mempunyai titik didih dibawah 430^{o}F.

    Konversi ini dapat dirumuskan dengan :

    Konversi 430 = 100% - prosen produk yang bertiitik didih > 430 ^{o}F terhadap fresh feed.

    Apabila fresh feed mengandung fraksi yang bertitik didih < 430 ^{o}F, maka perlu diadakan koreksi, sehingga konversi dirumuskan menjadi :

$$\text{Konversi 430} = 100\% - \frac{\text{Produk yang ber titik didih} > 430\ ^{o}\text{F}}{\text{Fresh feed – Fraksi titik didih} < 430\ ^{o}\text{F}}$$

Pada normal operasi, konversi 430 = 70 vol % on fresh feed.

I. PERALATAN UTAMA.

FCCU Sungai gerong dibagi 3 seksi utama yaitu :

1. Seksi Cracking dan Regenerasi.
2. Seksi Fraksinasi.
3. Seksi Light End/Gas Compressor.

1. Seksi Cracking dan Regenerasi.

Pada seksi ini terdapat peralatan-peralatan utama seperti : reaktor, regenerator, preheater, main air blower, control air blower dan catalyst hopper fungsinya :

a. Reaktor sebagai tempat terjadinya proses perengkahan dari bahan mentah menjadi produk-produknya yang dilengkapi dengan peralatan-peralatan antara lain : feed riser, grid, stripper, cyclone dan safety valve.
b. Regenerator berfungsi untuk mengaktifkan kembali spent catalyst dengan cara membakar coke yang menutupi permukaan aktifnya.
c. Main Air Blower (MAB) berfungsi untuk menyediakan udara yang diperhunakan untuk proses pembakaran coke di regenerator.
d. Control Air Blower (CAB) berfungsi untuk membantu fluidaisasi katalisator dari reaktor ke regenerator.
e. Preheat Furnace berfungsi untuk memberikan pemanasan pendahuluan kepada bahan mentah sampai suhu yang dibutuhkan, agar total panas yang dikandung umpan didalam reaktor cukup untuk keperluan reaksi perengkahan.
f. Catalyst hopper, terdapat dua buah.

- Hot hopper, berfungsi untuk menampung spent katalis dari reaktor dan regenerator pada waktu shut down unit.
- Cold hopper berfungsi untuk menampung fresh katalis guna penyediaan didalam operasi reaktor dan regenerator.

2. **Seksi Fraksinoasi.**

   Seksi fraksionasi untuk memisahkan hasil perengkahan menjadi produk-produknya secara atmospherik distillation.

   Produk-produknya adalah :

   a. Low pressure gas.
   b. Low pressure distillate.
   c. Light cycle gasoil (LCGO).
   d. Heavy cycle gasoil (HCGO).
   e. Slurry.

3. **Seksi Light End dan Gas Compressor.**

   Seksi ini berfungsi untuk memisahkan fraksi C_3, C_4 dan C_5^+ dari low pressure gas dan low pressure distillate yang dihasilkan oleh seksi fraksinasi.

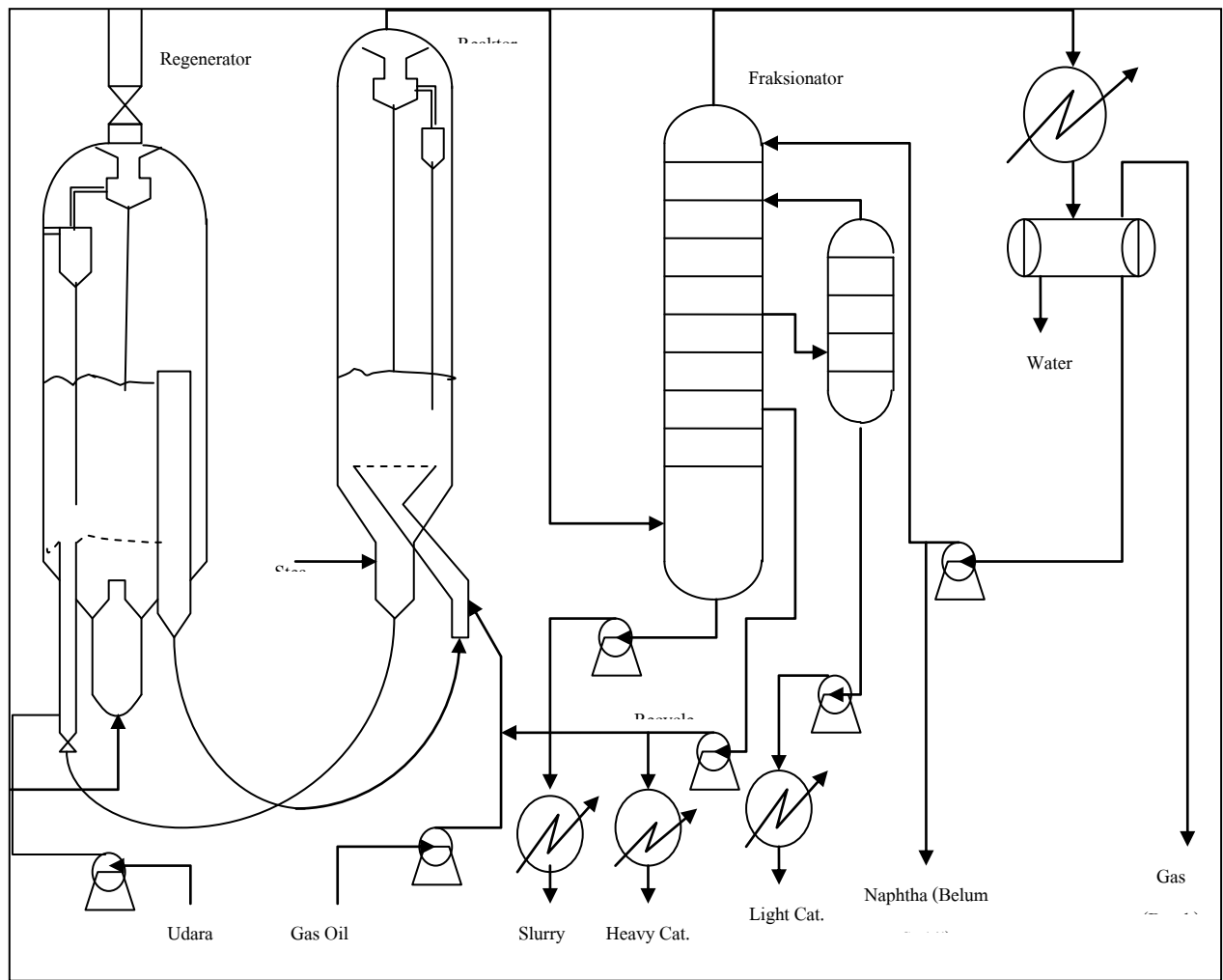
   Hasil yang diperoleh setelah pemisahan adalah :

   a. Dry gas.
   b. Debuthanezer overhead, fraksi C_3 dan C_4.
   c. Debuthanizer bottom sebagai catalytic naphtha.

   Peralatan pokoknya :

   a. Gas compressor.
   b. Absorber
   c. Debuthanizer.

Gambar : 11 - 1
Catalytic Cracking Unit

Regenerator
Fraksionator
Water
Gas
Naphtha (Belum
Light Cat.
Udara
Gas Oil
Slurry
Heavy Cat.

BAB. XII
CATALYTIC REFORMING

A. UMUM.

Unit ini bertujuan untuk mengolah naptha berangka oktan rendah menjadi naptha berangka oktan tinggi reformate atau naptha dengan susunan hidrokarbon parafinise menjadi naptha aromatik, sehingga dapat memenuhi spesifikasi bahan bakar motor atau bahan baku unit para xylene.

Prosesnya secara kimia dengan bantuan katalis, katalis yang dipakai mengandung bimetallic yang terdiri dari octanate dalam Al_2O_3 carrier.

B. PROSES ALIR.

Feed (umpan) masuk reactor dipompakan dari tank storage, aliran terbagi dalam 2 (dua) stream. Gas hydrogen diinjeksikan pada aliran feed dengan ratio 3,5 masing-masing campuran feed/gas hydrogen masuk ke combined feed heat exchanger masuk bagian shell. Disini terjadi pertukaran panas antara feed dengan produk reactor. Propylene dicloride diinjeksikan untuk membuat balance chloride di catalyst. Feed effluent masuk dapur I dipanaskan sampai $\pm$ 500^2C. Feed effluent meninggalkan dapur masuk ke daerah reduksi (pada top reactor pertama). Feed masuk reactor pertama perbedaan temperatur out let dan inlet reactor $\pm$ 75^oC. Feed keluar reactor pertama dan masuk reactor ke dua temperaturnya dijaga sekitar $\pm$ 500^oC. Produk reactor ke dua masuk dapur, suhu dikontrol dengan TRC pada suhu $\pm$ 500^oC. Produk reactor meninggalkan reactor terakhir masuk combined feed exchanger menuju ke fin fan cooler. Produk reactor sebelum masuk combined feed exchanger diinjeksikan air untuk melarutkan garam chlorida yang terbentuk dimana garam-garam chlorida ini akan mengendap/menempel setelah mengalami pendinginan. Produk reactor masuk ke separator untuk dipisahkan antara gas dan cairannya. Gas dari separator ditarik

oleh compressor dikirim sebagai recycle gas, sedangkan liquidnya dipompakan masuk ke recontact drum untuk mengurangi kemungkinan adanya gas berat masuk ke gas system dan cairannya masuk kedalam seksi fraksinasi.

Produk dari seksi fraksinasi sebagai platformate digunakan sebagai feed unit Para xylene atau untuk blending mogas componen.

C. CATALYST CONTINOUS REGENERATION.

Unit ini berfungsi untuk mengoperasikan Platformer pada ketajaman yang tinggi dengan waktu operasi yang tinggi, disebabkan oleh regenerasi catalyst secara kontinyu pada reactor Plat former. Selama siklus operasi, catalyst akan turun aktivasinya oleh keracunan dan akan terbentuk coke. Dengan persiapan feed yang baik serta proseur operasi yang baik keracunan apat dihindari. Regenerasi tujuannya aalah membakar coke untuk mengembalikan aktivitas, selectivitas dan stabilitas.

Regenerasi catalyst dibagi 2 (dua) seksi operasi yaitu :

1. Pemindahan katalis.
2. Regenerasi katalis.

1. Pemindahan Katalis.

Spent katalis dipindahkan dari reactor ke regenerator dengan suatu system pemindahan katalis bebas, katalis egar dikembalikan lagi ke reactor dengan sistim pemisahan katalis segar. Setiap sistim terdiri dari beberapa peralatan yang satu sama lainnya saling berhubungan. Katalis dipindahkan secara kontrol otomatis dngan menggunakan instrument, timer dan kerangan yang dihubungkan pada solid state control system.

2. Regenerasi Katalis

Proses regenerasi berlangsung pada tempat-tempat :

a. Regenerasi (pembakaran carbon)
b. Chlorinasi
c. Pengeringan

d. Reduksi

a. Regenerasi (pembakaran carbon)

Didalam daerah ini, terjadi sirkulasi gas panas yang mengandung oksigen cukup rendah (0,9 s.d 1,3 mx) mol persen kontak dengan coke pada ktalis dan terbakar. Regenerasi gas masuk lewat bagian atas dari regenerator (diluar basket screen) melewati katalis bed dan melalui sinter pipe screen.

Gas keluar dari regenerator melalui pendingin udara dan ditarik dengan kompresor dan pada bagian suction kompresor diinjeksikan udara kering dan dialirkan menuju ke tengah-tengah kompresor.

Net flue gas dari regenerator dibuang ke atmosphere sebelum masuk ke suction blower. Selama normal operasi panas pembakaran didaerah regenerasi dapat menghasilkan panas, jadi pendingin regenerasi yang akan mengatur kelebihan panas dalam sistim hingga tercapai temperature yang dikehendaki (477^oC) .

Untuk melindungi katalis dan peralatan dari terlalu tingginya temperature, mazer control akan bunyi alarm temperature mencapai 649^oC.

b. Chlorinasi

Daerah chlorinasi ini, gas disirkulasikan dan dipanaskan samapai 510^oC dengan kadar oksigen 18 – 20 mole persen, mengandung uap propylene di chloride (PDC) dan kontak dengan katalis yang sudah bebas karbon dari daerah regenerasi diatasnya.

Tujuannya adalah : karena selama pembakaran coke, kndungan chloride pada spent katalis berkurang, maka melalui sirkulasi gas di injeksikan.

Dari blower gas chlorinasi mengalir melewati elektrik heater dan kembali ke tower regenerasi mengatur gas dengan mengontrol power input ke elektrik heater.

Kemungkinan tingginya temperatur gas dengan mengontrol power input ke electric heater. Kemungkinan tingginya temperatur pada daerah ini ialah karena kemungkinan over loading di daerah regenerasi, sehingga ada sebagian coke yang belum terbakar masuk ke daerah chlorinasi.

c. **Pengeringan**

Daerah pengeringan (udara pembakaran bawah) yaitu pengeringan angina instrument (dipanaskan).

Gunanyan untuk mengeringkan air yang yang mengumpul pada katalis ke daerah regenerasi dan chlorinasi.

Angin instrument sebelum ke pemanas (heater) dilewatkan filter, dryer filter. Dari pemanas udara mengalir ke bottom regenerator tower lewat distributor.

d. **Reduksi**

Reduksi katalis ini terjadi pada daerah reduksi pada puncak dari reactor No. 1. Hydrogen reduksi adalah aliran gabungan dari liff gas yang membaa regenerator katalis dan aliran hydrogen (recycle).

Untuk mengurangi terbentuknya coke pada daerah reduksi gas recycle harus dijaga kemantapannya untukitu dipasang alarm (jika kurang dari separuh gas yang dibutuhkan akan alarm).

3. **Sitim Pemindahan Katalis Segar.**

Katalis segar dipindahkan dalam bentuk oksida dari sour hopper catalyst ke puncak reactor, dimana katalis direudksi dengan H_2 papa temperature tinggi. Katalis segar dipindahkan dari surge hopper melalui system control valve yang diperintahkan oleh logic controller LH.

Lock hopper ini di purge dengan N_2 untuk keamanan sebelum unloading ke ift exchanger.

H_2 dari kompresor dialirkan ke lift exchanger untuk mengangkat katalis dan membawa ke daerah reduksi pada puncak reactor.

D. REAKSI – REAKSI KIMIA.

Reaksi kimia pada Platforming dibagi atas dasar 6 reaksi yaitu :

1. Reaksi hydrogenasi
2. Reaksi hydro isomerisasi
3. Reaksi hidrocracking dari parafin
4. Reaksi Dehidro cyclisasi dari parafin ke aromat
5. Reaksi Isomerisasi dari parafin

1. Reaksi Hydrogenasi.

Reaksi ini dipercepat dengan catalyst Pt, menghasilkan aromat dan H_2.

CH_3 CH_3

$+ 3 H_2$ - a cal

Methyl cyclo Hexane Toluena gas

2. Reaksi Dehydro Isomerisasi.

Reaksi ini dibagi 2 step :

CH_3 CH_3 CH_3

Dimethyl Cyclo Pentane Methyl cyclo Hexane

CH_3 CH_3

$+ 3 H_2$

Methyl cyclo Hexane Toluena

3. **Hydrocracking dari Parafine**

1. $$-C-C-C-C-C-C-C- \; + \; 3\,H_2 \xrightarrow{\text{Cat. Pt}} 3\,CH_3 \; + \; C_2H_6$$

   Methane   Ethane

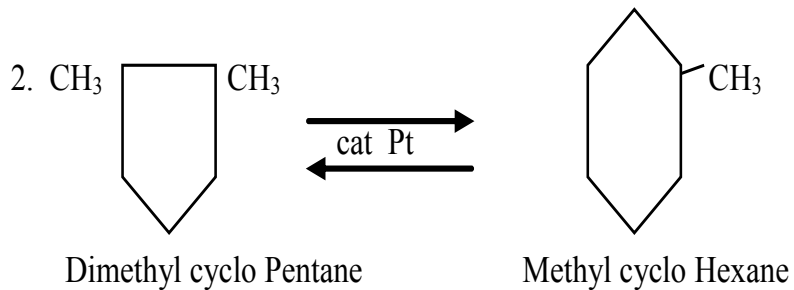
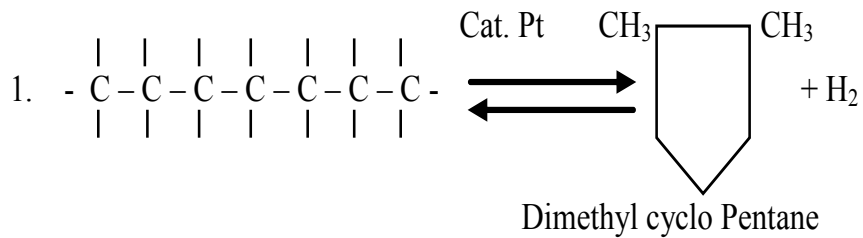
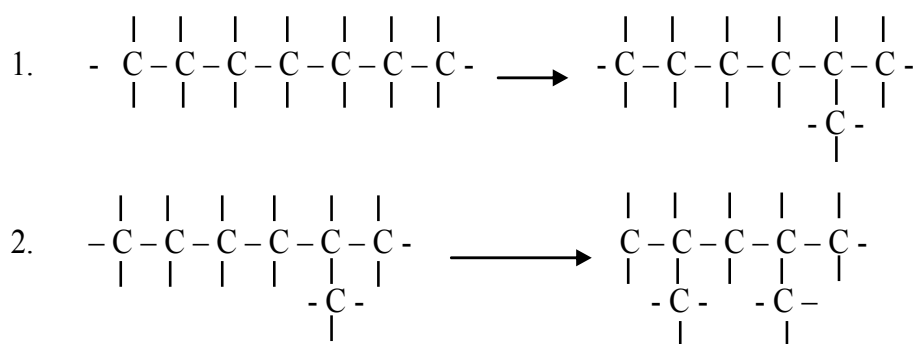
2. $$-C-C-C-C-C-C-C- \; + \; H_2 \xrightarrow[\text{Pt + acid}]{\text{Cat}} C_3H_8 \; + \; C_4H_{10}$$

4. **Dehydro Cyclysasi dari Parafine ke Aromatik.**

5. **Reaksi Isomerisasi dari Parafine.**

```
1.   - C – C – C – C – C – C – C -   →   - C – C – C – C – C – C -
                                                          |
                                                        - C -

2.   – C – C – C – C – C – C -        →    C – C – C – C – C -
                       |                       |       |
                     - C -                   - C -   - C –
```

(Vertical bonds on every carbon; in the branched products the side chain carbon is attached below the fifth carbon in reaction 1, below the fifth carbon of the reactant in reaction 2, and below the second and fourth carbons of the product in reaction 2.)

Tabel : 12 - 1
Catalyst Table

	R 5	R 7	R 8	R 9	R 10	R 12
Composition :						
Platinum % wt	0,38	0,36	0,76	0,36	0,76	0,76
Chlorine % wt	0,23	0,28	0,22	0,90	0,90	0,90
Fluorine % wt	0,51	0,35	0,38	Nil	Nil	Nil
Bulk Density g/cm3	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Shape	Bead	Bead	Bead	Bead	Bead	Bead
Particle size inch	1/8	1/16	1/16	1/16	1/16	1/16

Susunan Katalis type R 22

Platinum (Pt) : 0,375 % wt

Metal acifator : 0,25 % wt

Chlorine : 1,0 % wt

Sulphur : 0,02 % wt

Carier : Al_2O_3

Bulk density : 0,50 gr/cm^3

Particle size : 1,5 mm

Color : gray

Bulk crushing strength : 17,0 kg/cm^2

Racun Katalis :

a. Air, ini akan melarutkan sifat asam dari catalyst, sehingga akan mempengaruhi activitas katalis
b. Beberapa metal seperti : As, Pb, Cu, ini akan menurunkan aktivitas dehydrogenasi dari Platinum, tetapi tidak menurunkan ktivitas hydro cracking.
c. Peracun akibat Sulphur disebabkan oleh beberapa type dari senyawa sulphur da juga sulphur bebas. Kadar sulphur yang diijinkan $\pm$ 10 ppm
d. Alkali metal : K & Na : akan menetralisir sifat asam dari catalyst.
e. Senyawa Nitrogen ini bisa berubah menjadi NH_3 yang juga menetralisir airsifat asam dari catalyst.

6. Kondisi Operasi :

a. Seksi Reaktor :

Umpan	: 1280	ton/hari
Recycle gas H_2	: 975	ton/hari
Suhu masuk/keluar R-1	: 490/454	^oC
Suhu masuk/keluar R-2	: 488/472	^oC
Suhu masuk/keluar R-3	: 485/482	^oC
Tekanan masuk/keluar R-1	: 19/18,5	Kg/cm^2
Tekanan masuk/keluar R-2	: 18,4/18	Kg/cm^2
Tekanan masuk/keluar R-3	: 18,0/17,6	Kg/cm^2

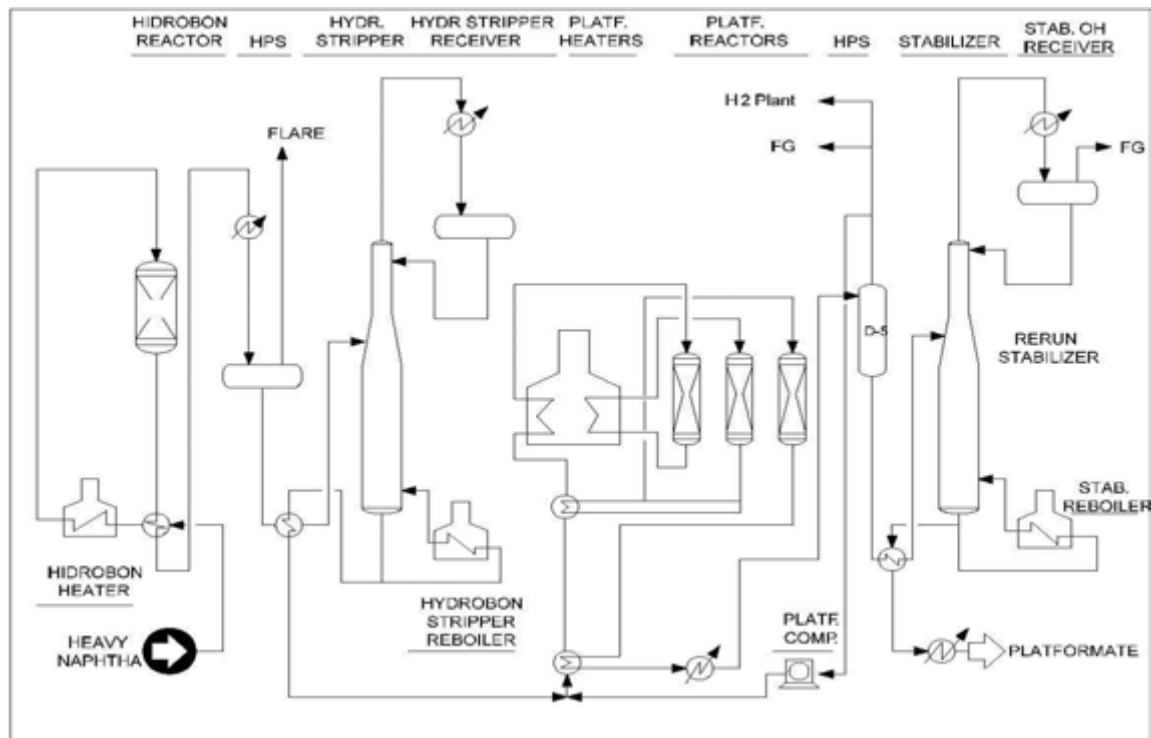
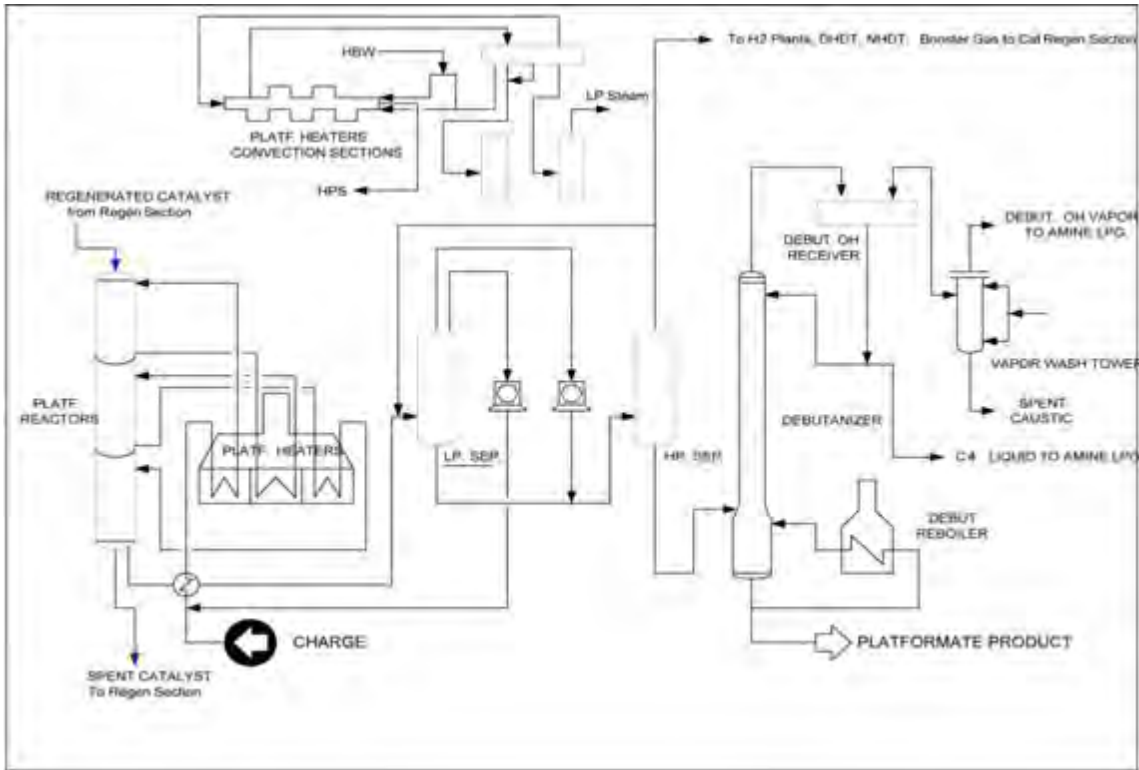
b. Seksi Stabilizer :

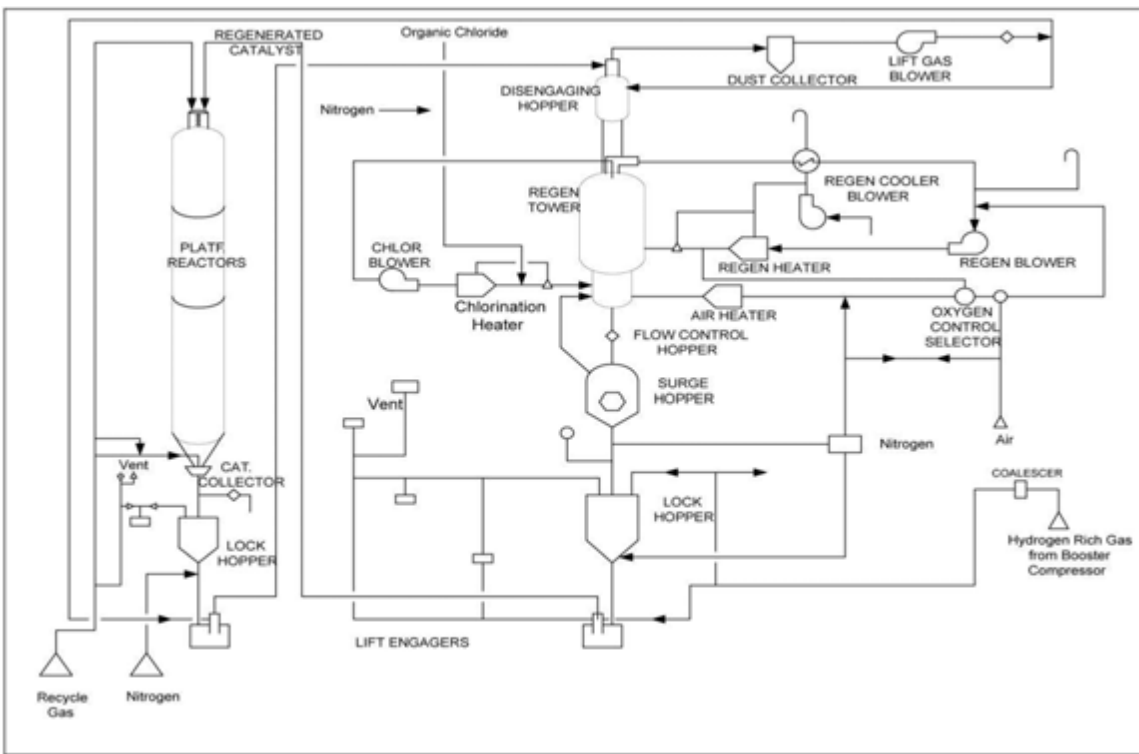
Umpan	: 1217	ton/hari
Suhu puncak kolom	: 50	^oC
Suhu dasar kolom	: 170	^oC
Suhu umpan masuk kolom	: 130	^oC

c. Seksi Reboiler :

Sirkulasi reboiler : 2278 ton/hari

Suhu masuk reboiler : 170 ^oC

Suhu keluar reboiler : 184 ^oC

Gambar : 12 – 1
Unit Catalitic Reforming

Gambar : 12 – 2

. Process Flow Diagram Catalytic Reforming-CCR (Seksi Reaktor)

Gambar : 12 – 3

Process Flow Diagram Catalytic Reforming-CCR (Seksi CCR)

LATIHAN SOAL

Petunjuk :

5. Pilihlah jawaban yang paling benar.
6. Jawaban yang dipilih diberi tanda silang (X)
7. Apabila jawaban yang dipilih dibatalkan berilah tanda lingkaran dalam tanda silang (X) dan berilah tanda silang pada jawaban yang dipilih.
8. Apabila jawaban yang dibatalkan dipilih kembali jawaban yang dilingkari silangnya dipanjangkan dan jawaban yang disilang dilingkari (X) .

1. Cracking adalah suatu proses pengolahan minyak bumi dengan dasar perengkahan dari :
   a. Molekul besar menjadi molekul kecil
   b. Molekul kecil menjadi molekul besar
   c. Molekulnya tetap
   d. Salah semua

2. Phenomena thermal cracking dimana minyak yang mempunyai rantai panjang menjadi rantai yang pendek yang mempunyai :

a. Berat molekul besar dengan titik didih rendah
b. Berat molekul besar dengan titik didih tinggi
c. Berat molekul kecil dengan titik didih tinggi
d. Berat molekul kecil dengan titik didih rendah

3. Reaksi cracking salah satunya adalah reaksi dekomposisi molekul. Yang termasuk reaksi dekomposisi molekul adalah :
   a. $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_4 + CH_3\text{-}CH{=}CH_2$
   b. $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \longrightarrow H2 + CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2$
   c. $CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2$
   d. $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \longrightarrow 2H_2 + CH_2{=}CH\text{-}CH{=}CH_2$

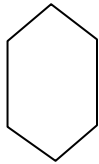
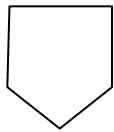
4. Reaksi thermal Cracking ada 2 yaitu promary dan secundary, salah satu reaksi secundary adalah cracking lanjutan dari olefin menjadi diolefin yaitu
   a. $CH_2{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_2{=}CH\text{-}CH{=}CH_2 + H_2$
   b. $CH_2{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_2{=}CH\text{-}CH{=}CH_2 + CH_4$
   c. $CH_2{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + CH_4$
   e. Salah semua

5. Reaksi cracking disini adalah meliputi reaksi dekomposisi, polimerisasi dan kondensasi. Yang termasuk reaksi polimerisasi adalah :
   a. $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + CH_2{=}CH_2$
   b. $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ (with CH_3 branch on the second carbon)
   c. $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2 + H_2$
   d. $CH_2{=}CH_2 + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2$

6. Didalam pembuatan gasoline, proses thermal cracking tidak disukai karena adanya senyawa olefine didalamnya.
   Senyawa olefin tidak disukai dalam bensin karena dapat :

a. Merusak mesin
b. Mudah bereaksi dengan senyawa Halogenida.
c. Membentuk Gum
d. Salah semua

7. Proses Thermal Cracking adalah suatu proses pengolahan minyak bumi dengan dasar :
   a. Temperatur tinggi dan tekanan tinggi
   b. Temperatur tinggi dan tekanan rendah
   c. Temperatur rendah dan tekanan tinggi
   d. Temperatur rendah dan tekanan rendah.

8. Proses Thermal Cracking saat ini ditujukan untuk pembuatan olefin rendah sebagai salah satu bahan baku Petrokimia. Yang termasuk senyawa olefin adalah :
   a.

   b.

   c. CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3

   d. CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH_2

9. Soaker adalah salah satu peralatan proses thermal cracking yang berfungsi sebagai :
   a. Pendinginan agar proses cracking tidak berlanjut
   b. Untuk memperpanjang waktu reaksi
   c. Memperpendek waktu reaksi

d. Alat pemanas untuk memperpanjang waktu reaksi

10. Proses thermal cracking berkembang menjadi proses thermal cracking yang lain. Proses thermal cracking yang produknya untuk Fuel Oil adalah :
    a. Delayed Coking
    b. Thermal Cracking
    c. Visbreaking
    d. Betul semua

11. Keunggulan hasil proses Catalytic Cracking dari pada proses thermal cracking adalah :
    a. RON tinggi, C_3 dan C_4 besar
    b. RON tinggi, C_1 dan C_2 besar
    c. RON tinggi, olefin banyak
    d. Betul semua

12. Proses Delayed Coking adalah proses thermal cracking dengan menggunakan :
    a. Catalis dengan temperatur dan tekanan tinggi
    b. Catalis dengan injeksi H_2, temperatur dan tekanan tinggi
    c. Temperatur dan tekanan tinggi
    d. Salah semua

13. Salah satu reaksi samping pada proses Hydrocracking adalah penjenuhan olefin, dan yang termasuk penjenuhan olefin dan reaksi penjenuhan olefin adalah :
    a. $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2Cl + H_2 \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + HCl$

    b. $CH_3\text{-}CH\text{=}CH\text{-}CH_3 + H_2 \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$

    c. $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + H_2 \longrightarrow CH_3\text{-}CH\text{=}CH\text{-}CH_3$

    e. Salah semua

14. Pada proses Hydrocracking adalah suatu proses perengkahan secara katalis dengan temperatur dan tekanan tinggi dengan dibantu injeksi Hydrogen karena :
    a. Hydrogenasi menunjang peranan
    b. Dehydrogenasi
    c. Hydrogenasi dan Dehydrogenasi
    d. Betul semua.

15. Untuk mendapatkan produk bensin yang besar pada unit Hydrocracking umpan paling tepat adalah :
    a. Vakum distilate
    b. Naphtha
    c. Midle Distilate
    d. Salah semua

Lembar Jawaban

1. a.	2. a	3. a	4. a
b.	b	b	b
c	c.	c	c
d.	d	d	d

5. a.	6. a	7. a	8. a
b.	b	b	b

c c. c c

d. d d d

8. a. 10. a 11. a 12. a
b. b b b

c c. c c

d. d d d

13. a. 14. a 15. a
b. b b

c c. c

d. d d

.

BAB. XIII
POLYMERISASI

A. PENDAHULUAN.

Hasil-hasil penyulingan minyak baik secara distilasi maupun conversi akan menghasilkan fraksi-fraksi hydrocarbon ringan dimana hydrokarbon ringan ini dapat

kita pisahkan secara fisis, disamping itu gas-gas ini dapat diproses lebih lanjut seperti polymerisasi dan alkylasi dimana gas-gas tersebut dikonversi untuk mendapatkan gasoline yang mempunyai oktan tinggi (beroktan tinggi).

Polymerisasi adalah suatu reaksi dimana beberapa molekul yang sama (sejenis) menggabung menjadi satu membentuk molekul yang lebih besar.

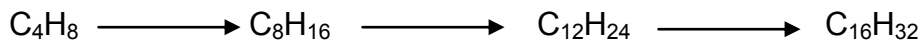
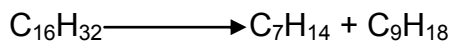
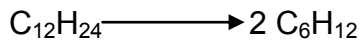
Dalam industri minyak proses polymerisasi mencapai puncak produksinya pada PD II karena kebutuhan Avigas yang menigkat. Dimana dengan proses polymerisasi yang diikuti dengan hydrogenasi dihasilkan iso oktan yang merupakan hasil utama. Reaksi polymerisasi merupakan reaksi yang exothermis dimana molekul olefin bergabung tetapi reaksinya tidak hanya terdiri dari reaksi penambahan saja tetapi juga seperti halnya didalam proses perengkahan selalu diikuti proses polymerisasi maka sebaliknya didalam proses polymerisasi akan diikuti juga proses decomposisi (perengkahan). Contoh : polymerisasi dari butin tidak hanya menghasilkan $C_{8,\ 16}$ dan seterusnya tetapi juga senyawa C_6, C_7, C_8.

Polymerisasi :

$C_4H_8 \longrightarrow C_8H_{16} \longrightarrow C_{12}H_{24} \longrightarrow C_{16}H_{32}$

Perengkahan :

$C_{12}H_{24} \longrightarrow 2\ C_6H_{12}$

$C_{16}H_{32} \longrightarrow C_7H_{14} + C_9H_{18}$

Ada 2 macam proses polymerisasi yaitu :

1. Polymerisasi thermis
2. Polymerisasi Catalyst.

B. POLYMERISASI THERMIS.

Polymerisasi thermis biasanya terdiri dari 2 fase yaitu :

1. Fase perengkahan.

   Fase perengkahan dari propan dan butan dimana waktunya diperpanjang pada suhu 950 – 1100^oF.

2. Fase polymerisasi.
   Didalam fase 2 terjadi perengkahan atau dekomposisi dan lain-lain.

Proses ini tidak begitu effective dibandingkan dengan proses katalis dan tidak banyak lagi kilang minyak yang menggunakan proses ini. Didalam polymerisasi catalyst olefin-olefin ringan C_3 dan C^4 dapat dipolimerisasikan membentuk gasoline dengan bantuan asam sulphat suhu 400 – 500^oF dan tekanan antara 500 – 1000 psig. Pada proses katalis UOP katalis yang dipakai asam Phospat yang dijenuhkan didalam Kiczel Guhr (tanah diatome, batu ampo) dan berbentuk pil-pil silinder yang kecil. Selama proses berjalan katalis kehilangan aktifitas karena terbentuk karbon dipermukaan katalis sampai aktifitas tertentu katalis harus dibuang dan diganti yang baru.

C. PROSES POLYMERISASI CATALYST UOP.

Type yang paling umum disebut non selective polymerisasi mrupakan proses dengan conversi yang tinggi dimana propylene maupun butine maupun campuran dipolymerisasikan untuk membentuk bensin. Type yang kedua disebut selective polymerisasi banyak terdapat pada PD II untuk membuat avgas digunakan umpan hanya satu jenis misalnya iso butilne atau butiline-butiline yang lain yang dipolymerisasikan pada suhu yang relatif lebih rendah (300 – 350^oF) dibanding polimerisasi non selective.

Selective polymerisasi ini kemudian dihydrogenasi untuk membentuk parafin rantai bercabang yang tinggi misalnya 2,2,4 tri methyl pentane.

Karena mahal dan lebih sulit memperoleh baku sejenis maka proses ini sudah jarang dilakukan. Suatu type yang umum dari unit non selective UOP polymerisasi atau disebut poly plant Catalytic.

Feed biasanya campuran C_3 dan C_4 berasal dari menara debuthanizer light end dan produk-produk yang bermacam-macam tergantung dari keperluan biasanya C_3 jenuh untuk bahan bakar kilang atau LPG, C_4 jenuh untuk LPG atau blending, sedang polymer naphtha untuk gasoline.

Umumnya poly plant terdiri dari 3 bagian yaitu :

1. Persiapan feed.
2. Bagian Reaktor
3. Bagian pemisah/fraksinasi.

Dalam persiapan feed senyawa-senyawa yang dapat meracuni katalis maupun mempengaruhi atau pengaruh jelek pada produk dihilangkan dalam feed.

Misalnya senyawa-senyawa Nitrogen yang bersifat asam seperti RCN, HOCN, senyawa-senyawa H_2S (mercaptan) dihilangkan dengan pencucian (washing).

Sisa soda yang terikut kemudian dicuci dengan air dalam waktu wash drum. Water wash ini atau dengan injeksi air juga berguna untuk mengatur kadar air dalam feed dan harus dijaga (dipertahankan) pada kadar tertentu agar katalis tetap mengandung jumlah hydrat yang tertentu. Bagian reaktor terdiri dari beberapa reaktor tekanan tinggi yang diisi dengan katalis dan dapat menyerap panas yang terjadi reaksi polymerisasi olefin (300 – 500 BTU / lb olefin yang dipolymerisasikan).

Ada 2 macam reaktor yaitu :

a. Tube bular (HE type reaktor)
b. Chamber reaktor.

Didalam tube bular reaktor katalis berada dalam tube-tube yang diluarnya didinginkan dengan condensat air didalam shell.

Dalam type ini panas reaksi yang terbentuk dapat digunakan untuk membuat steam ada juga unit yang menggunakan heating coil pada chamber proses katalis terdalam didalam beberapa bed, dalam suatu reaktor yang berbentuk sebagai drum dan di quench dengan feed atau recycle diantara bed-bed tersebut untuk menurunkan suhu (mempertahankan suhu reaksi) bagian fraksinasi terdiri dari beberapa menara untuk memisahkan light end yang tidak bereaksi dengan polymer yang terbentuk.

Biasanya menara-menara ini menara depropanizer dan debuthanizer.

C_3 yang tidak bereaksi digunakan LPG atau refinery fuel sedangkan C_4 digunakan LPG blending atau feed terhadap proses alkylasi.

1. **Katalisator.**

   Katalisator UOP dapat dibedakan menurut ukurannya yaitu :

   - UOP I : diameter 5/16”, panjang 5/16”
   - UOP II : diameter 3/16”, panjang 3/16”.

   Susunan kimia :

   P_2O_5 : 62 % wt

   SiO_2 : 31 % wt

   H_2O : 7 % wt

   Nampak bahwa dalam susunan / komposisi katalisator terdapat air hydrat 7 % wt jumlah ini yang jumlah optimal didalam katalis itu apabila kandungan air hydrat kurang maka katalis bersifat rapuh dan mudah hancur apabila terlalu banyak maka katalis bersifat lembek.

2. **Proses Variable Operasi.**

   Variable operasi yang berpengaruh dalam reaksi polimerisasi adalah :

   a. Suhu Reaksi.
   b. Tekanan
   c. Contact time
   d. Komposisi feed stock.

   a. **Suhu Reaksi.**

      Dari experiment didapatkan korelasi dari reaksi polimerisasi adalah termasuk reaksi orde pertama. Dari koreksi ini dapat dinyatakan bahwa makin tinggi

suhu maka makin tinggi pula kecepatan reaksi tetapi konversi tidak banyak dipengaruhi oleh reaksi, suhu reaksi antara 300 – 450^{o}F tergantung dari jenis reaksi yang diinginkan.

b. Tekanan.

Umumnya berpengaruh dan menaikkan konversi. Tekanan dipakai reaktor tergantung selektif atau non selektif.

Selektif = polymerisasi lebih rendah dari pada non selektif berkisar 900 – 1000 psig. Dari hasil penelitian kondisi operasi tidak mempengaruhi kualitas.

c. Waktu Kontak.

Pengaruh kontak time biasanya dihubungkan dengan space vilocity dari reaksi polimerisasi makin rendah space vilocity konversi makin tinggi karena kontak time makin besar. Dalam reaksi polimerisasi space vilocity berkisar antara 0,25 s/d 0,35 gallon feed/lb katalis.jam.

$$SPV = \frac{\text{Kecepatan feed gallon/jam}}{\text{Jumlah katalis lb}}$$

$$\text{Konversi} = \frac{\text{Jumlah olefin yang bereaksi}}{\text{Jumlah olefin yang ada dalam feed}}$$

Konversi dalam polimerisasi berkisar 80 - 95%.

d. Komposisi Feed Stock.

Terpengaruh terhadap konversi maupun kualitas produk, terutama ditentukan dalam olefin content makin tinggi olefin content makin besar pada kondisi suhu, tekanan dan kontak time yang konstant.

Olefin content berlebihan menyebabkan reaksi berlebihan dan dalam hal isotermis maka menghasilkan side produk yang tidak diinginkan.

Disamping itu mempengaruhi beban pendingin tersedia atas pertimbangan desain unit, regenerasi didasarkan atas olefin content antara 35 – 50%. Untuk meninggalkan kadar olefin berlebihan dalam sistim dilengkapi recycle feed berupa butan.

Sisa reaksi yang telah dipolimer dan relatif mengandung olefin rendah max 10%.

3. Catalyst Life (Umur Katalis).

Umur katalis biasa dinyatakan dengan jumlah gallon polimer yang diproduksi/lb katalis yang dipakai.

Catalyst Life dipengaruhi :

a. Tekanan.
b. Racun Katalis
c. Acidity Catalyst (keasaman katalis)

Katalis life polimerisasi unti umumnya sekitar 150 – 250 lb/gallon dengan memakai katalis asam phospat.

Catalyst life untuk 700 dapat dipakai polimerisasi butilin dengan memakai Copper piro phospat charcho.

a. Tekanan.

Tekanan mempunyai pengaruh yang positip terhadap katalis life karena pada P yang tinggi pembentukan polimer dengan BM yang tinggi produk tar berkurang sehingga reaksinya dapat berlangsung efektif sedangkan pada tekanan rendah terjadi sebaliknya.

b. Racun Katalis.

Senyawa Nitrogen bersifat basis pengaruhnya sangat kuat dalam kadar yang kecil cukup meracuni katalis. Pada kadar 0,1 – 0,2 % wt dapat menyebabkan performance unit polimerisasi merosot.

Kadar N dalam feed dibatasi tidak boleh lebih dari 50 ppm untuk mempertahankan catalist life 200 gall/lb. Keracunan senyawa N disebabkan sifat basa menetralkan sebagai calatyst sehingga menurunkan aktifitasnya, ini dapat ditentukan dengan perubahan kadar keasamannya atau asam dengan adanya 0,2 %. Senyawa N dalam feed penurunan keasaman dapat mencapai 2%.

Senyawa belerang ternyata tidak berpengaruh pada aktifitas catalist tetapi penghilangan senyawa belerang dalam feed perlu untuk memperbaiki blending value dan lead respont dari polimer yang dihasilkan.

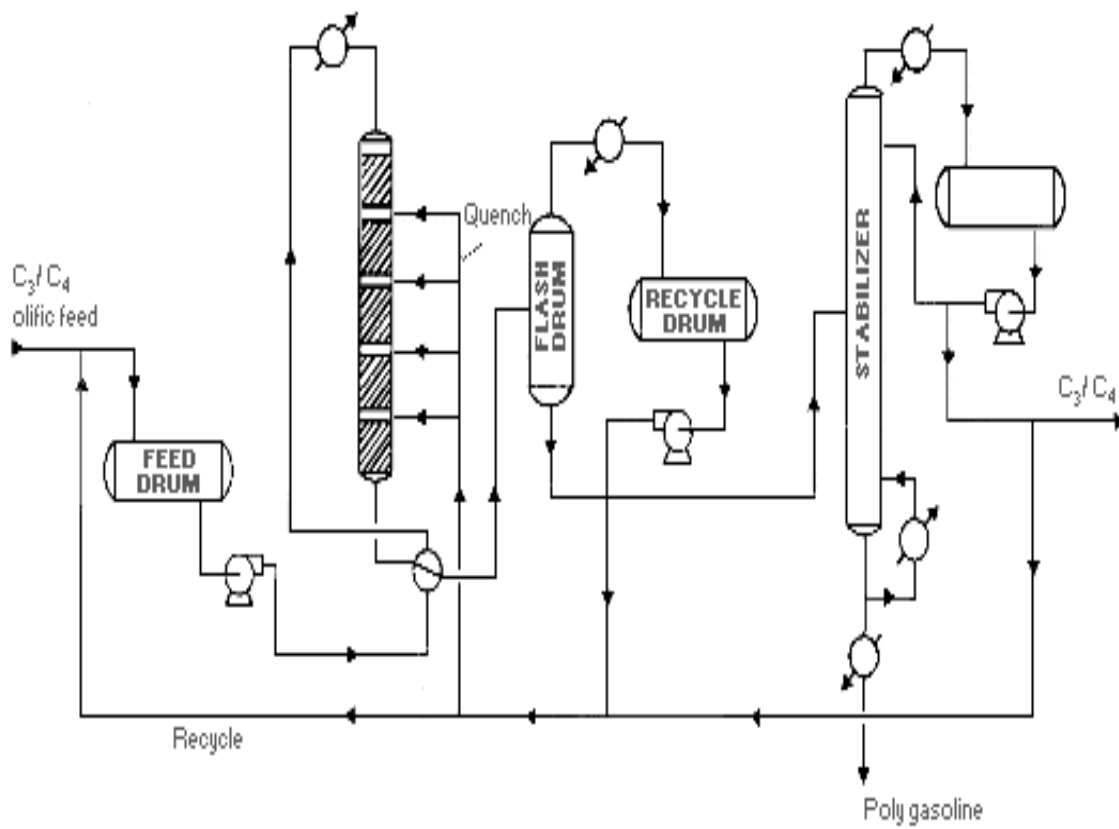
c. **Acidity Catalist.**

Keasaman harus dijaga konstan dengan injeksi air untuk mengimbangi air yang menguap pada shu dan tekanan reaksi. Injeksi air yang berlebihan dapat menyebabkan penurunan keasaman katalis, menyebabkan partikel katalis menjadi lemah mudah terbawa ke reaktor kedalam recovery.

Injeksi air yang kurang berarti keasaman naik menyebabkan produk hight polimer dan tar sehingga aktifitas katalis berkurang. Kedua keadaan diatas baik injeksi air yang berkurang maupun yang berlebihan berakibat membatasi umur katalis ini ditandai dengan kenaikan pressure drop yang tinggi pada reaktor dan memenuhi kesulitan pada pemilihan katalis karena terjadi katalis yang lengket pada tube bahwa injeksi air harus memenuhi harga yang tertentu sesuai pada kondisi operasi.

Biasanya injeksi air yang cukup ialah untuk menjaga asam konsentrasi asam katalis berkisar 103 – 110%.

Tabel : 13 – 1
Umpan dan Produk

Typical Feed dan Product	
Feed	Campuran C_3/C_4
Tekanan	500 – 1000 psig
Conversi	90 % on feed
Inspection Polimer	
Gravity ^oAPI	61
RVP, psig	2 – 25
Copper Number	5 – 10
Bromine Number	140
Gum ASTM mg/100 cc	1 – 3
ASTM Dist ^oK	
IBP	175
10	216
50	250
90	350
FBP	400
Octane Rating	
RON clear	98
RON + 3 cc TEL	101

Gambar : 13 – 1

Unit Polimerisasi

BAB. XIV
ISOMERISASI

A. PENDAHULUAN.

Dalam industri modern kilang dilengkapi dengan proses-proses katalitik untuk memperbaiki angka oktan gasoline, untuk merubah gas-gas menjadi gasoline dengan ON tinggi, untuk memisah fraksi-fraksi berat menjadi gasoline dan menjadi gas-gas sehingga menjadi bahan baku petro chemical plant.

Isomerisasi merupakan salah satu dari proses-proses tersebut disamping proses-proses lainnya seperti :

- Reforming.
- Polimerisasi
- Alkylasi
- Cracking dan lain-lain.

Isomerisasi terjadi pada reaksi catalitic reforming disamping mekanisme lainnya rekasi isomerisasi tersendiri telah diselidiki dan dikembangkan secara komersial pada PD II dengan adanya dimana permintaan AVGAS yang meningkat yaitu isomerisasi normal butan menjadi iso butan, normal pentan, normal hexan menjadi iso pentan dan iso hexan. Iso butan yang akan menghasilkan alkylat maupun iso pentan maupun iso hexan kesemuanya merupakan komponen dari avgas. Dengan perkembangan industri petrokimia telah diselidiki dalam lab, kemudian dikembangkan menjadi ortho dan metha xylene menjadi para xylene.

Ada 4 macam reaksi isomerisasi seperti :

- Reaksi cracking
- Reaksi reforming
- Reaksi alkylasi
- Reaksi polymerisasi.

Maka proses isomerisasi dapat dilakukan dengan 2 macam cara :

1. Isomerisasi Thermis
2. Isomerisasi Catalist.

1. Isomerisasi Thermis.

Reaksi ini merupakan penemuan pertama, sekarang tak banyak dilakukan lagi namun demikian ini merupakan dasar untuk mengembangkan reaksi katalitik. Reaksi isotermis terjadi pada kondisi yang cukup tinggi T = 500 – 550^oC dan P = 60 70 kg/cm^2.

2. Isomerisasi Catalyst.

Reaksi isomerisasi secara katalis inilah yang dipakai dasar proses isomerisasi secara plant. Catalyst yang dipakai dapat berupa asam atau basa umumnya catalyst yang bersifat asam lebih banyak dipakai hanya isomerisasi senyawaolefin menggunakan catalist yang bersifat basa. Katalis umumnya adalah $AlCl_3$ unhidroust.

- $AlCl_3$ + HCl unhydrous
- $AlCl_3$ + bouxit
- $AlCl_3$ dilarutkan dalam $SbCl_3$ yang dicairkan.

Tetapi kemudian pemakaian katalis berkembang dengan dipakainya kombinasi cracking dan hydrogen katalis seperti misalnya :

- Ni – Silika Alumina
- Ni – Pt (Nikel Platina)

B. REAKSI ISOMERISASI.

Reaksi isomerisasi thermis berjalan melalui mekanisme radikal bebas (free radical mekanisme). Dalam mekanisme ini dengan adanya energi akan terbentuk radikal bebas (free radical) tiap radikal bebas ini yang bersifat labil (reaktif) mengikat satu atom hydrogen dari reaktor dan membentuk free radical.

Radikal bebas inilah yang struktur membentuk radikal dengan yang lain.

Dengan demikian terbentuk hasil isomerisasi dari isomer, setelah bereaksi secara singkat mekanisme sebagai berikut :

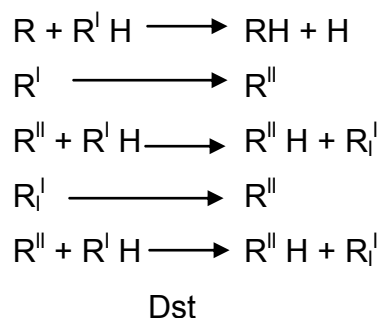
$R + R^{I} H \longrightarrow RH + H$

$R^{I} \longrightarrow R^{II}$

$R^{II} + R^{I} H \longrightarrow R^{II} H + R_{I}^{I}$

$R_{I}^{I} \longrightarrow R^{II}$

$R^{II} + R^{I} H \longrightarrow R^{II} H + R_{I}^{I}$

Dst

R, R^{I}, R^{II} = free radical

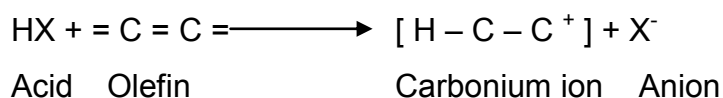
R^{II} adalah isomer dari R^{II}

Reaksi siomerisasi catalyst berlangsung melalui mekanisme pembentukan carbonium ion yaitu hydro karbon kehilangan 1 electron.

Pembentukan karbonium ion dapat terjadi dalam beberapa cara :

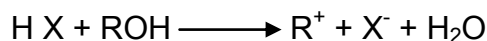
1. Penambahan proton dari asam kepada senyawa olefin.

   $HX + = C = C = \longrightarrow [H - C - C^{+}] + X^{-}$

   Acid Olefin → Carbonium ion Anion

2. $R - Cl + Al\ Cl_3 \longrightarrow R^{+} + AlCl_4^{-}$

   Alkyl Halid → Carbon Ion

3. Oksidasi Acid terhadap alkohol.

$$HX + ROH \longrightarrow R^+ + X^- + H_2O$$

Acid Alkh. Carb. Cabonium ion

4. Dehydrogenasi dari hydrocarbon dengan asam.

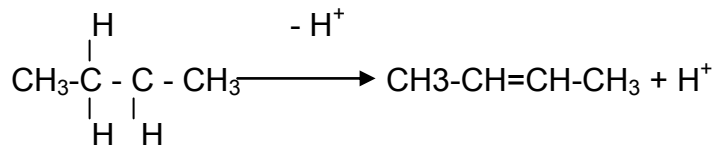
$$RH + H_2SO_4 \longrightarrow R^+ + H_2SO_3^- + H_2O$$

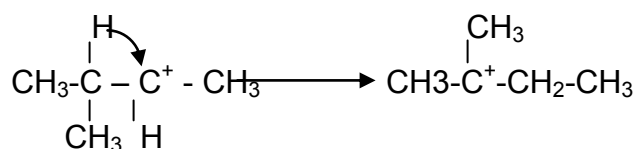
Hyd. Carb. Asam Carbonium

Sifat dari carbonium ion karena kegilangan satu elektron maka dapat terjadi bermacam-macam reaksi ini yang menjadi dasar dari mekanisme isomerisasi reaksi dan menyebabkan terjadinya reaksi samping lainnya.

Reaksi-reaksi dari carbonium ion :

1. Melepaskan satu proton dari atom carbon yang berdekatan.

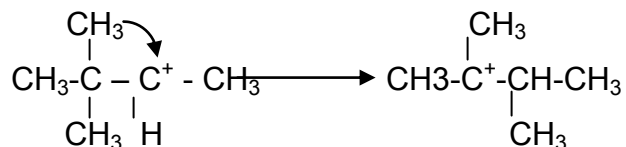
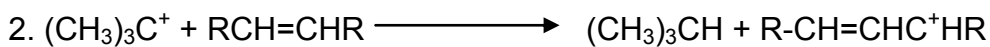
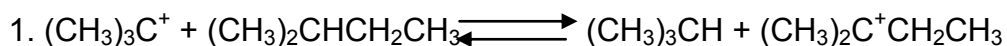
$$CH_3\text{-}CH(H)\text{-}C(H)\text{-}CH_3 \xrightarrow{-H^+} CH3\text{-}CH\text{=}CH\text{-}CH_3 + H^+$$

2. Penyatuan atom didalam molekul dengan perpindahan hydrida

$$CH_3\text{-}C(H)(CH_3) - C^+(H) - CH_3 \longrightarrow CH3\text{-}C^+(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}CH_3$$

Perpindahan hydrida terjadi karena stabilitas carbonium berbeda-beda.

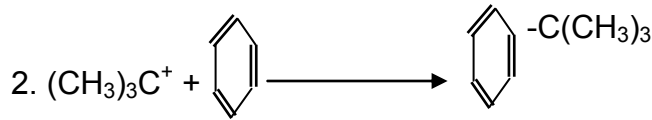
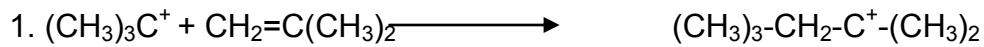
3. Pergeseran gugus alkyl ketempat carbon yang berdekatan.

$$CH_3\text{-}C(CH_3)(CH_3) - C^+(H) - CH_3 \longrightarrow CH3\text{-}C^+(CH_3)\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_3$$

4. Pengambilan hydrat dari molekul lain.

1. $(CH_3)_3C^+ + (CH_3)_2CHCH_2CH_3 \rightleftharpoons (CH_3)_3CH + (CH_3)_2C^+CH_2CH_3$
2. $(CH_3)_3C^+ + RCH\text{=}CHR \longrightarrow (CH_3)_3CH + R\text{-}CH\text{=}CHC^+HR$

5. Addisi terhadap olefin atau aromatik.

1. $(CH_3)_3C^+ + CH_2{=}C(CH_3)_2 \longrightarrow (CH_3)_3\text{-}CH_2\text{-}C^+\text{-}(CH_3)_2$

2. $(CH_3)_3C^+ +$ [benzena] $\longrightarrow$ [benzena]$-C(CH_3)_3$

dst

Katalis asam kuat diantaranya :

- H_2SO_4
- HF, $AlCl_3$ + HCl tidak dipakai karena reaksi samping dari polimerisasi banyak terjadi dengan asam katalis maka senyawa olefin dapat berisomerisasi dengan cara :
  1. Pemindahan ikatan rangkap
  2. Pembentukan rantai cabang.

Katalis yang bersifat basa juga dapat dipakai untuk isomerisasi olefin misalnya pembuatan butin 2 dari butin 1 sebaliknya dengan katalis organik urium R^-Na^+

Hydrocarbon Jenuh.

Untuk mereaksikan isomerisasi senyawa-senyawa parafin dipakai 2 macam katalis :

1. Asam kuat
2. Hydrogenasi in solid acid suprat.

- Asam kuat yaitu : HF, BF, Halogen sulforit acid, ethan suforit acid, aluminium halida sulforit acid, silika alumina.
- Hydrogenation on cut suprat : Pt /Alumina contain halogen, Ni/silika alumina, Molibden/alumina.

Contoh reaksi pembuatan iso butan dan normal butan.

Dengan katalis Al halida + alkyl Halida.

$$RX + AlX_3 \longrightarrow R^+AlX^-_4$$

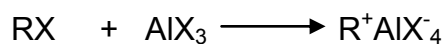
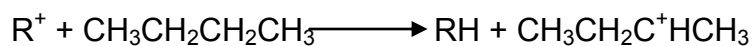
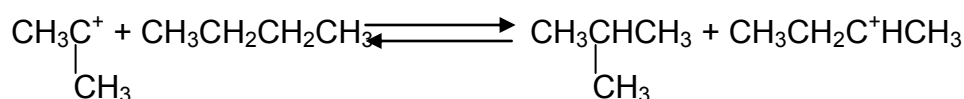
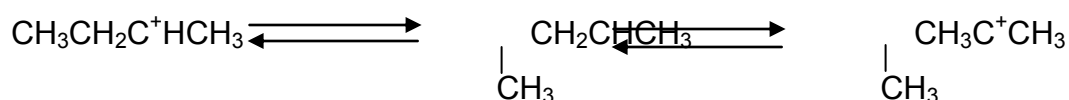
Alkyl Halid   Alumina Halid

$$R^+ + CH_3CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow RH + CH_3CH_2C^+HCH_3$$

N butan   carbon ion

$$CH_3CH_2C^+HCH_3 \rightleftharpoons CH_2CHCH_3 \rightleftharpoons CH_3C^+CH_3$$

(dengan cabang CH_3)

$$CH_3C^+(CH_3) + CH_3CH_2CH_2CH_3 \rightleftharpoons CH_3CH(CH_3)CH_3 + CH_3CH_2C^+HCH_3$$

Iso butan

Dst

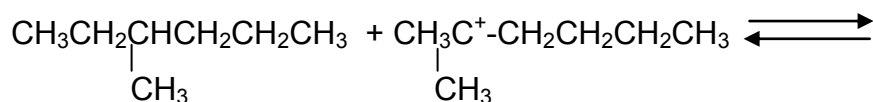
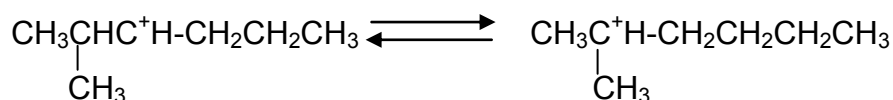
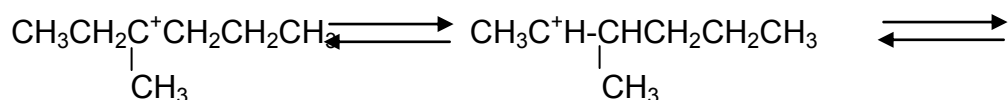
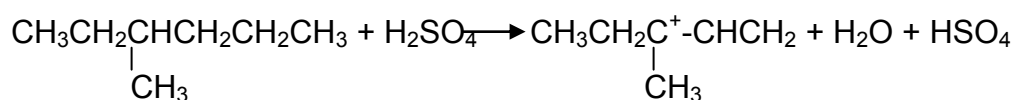
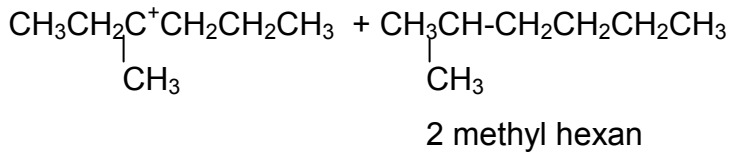
Reaksi pembuatan isomer dari hydrocarbon yang mempunyai tertiar hydrogen dengan katalis asam sulfat. Misal : isomerisasi dari 3 methyl iso butan.

$$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3CH_2C^+(CH_3)\text{-}CHCH_2 + H_2O + HSO_4$$

$$CH_3CH_2C^+(CH_3)CH_2CH_2CH_3 \rightleftharpoons CH_3C^+H\text{-}CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3 \rightleftharpoons$$

$$CH_3CH(CH_3)C^+H\text{-}CH_2CH_2CH_3 \rightleftharpoons CH_3C^+(CH_3)H\text{-}CH_2CH_2CH_2CH_3$$

$$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3 + CH_3C^+(CH_3)\text{-}CH_2CH_2CH_2CH_3 \rightleftharpoons$$

$CH_3CH_2C^+CH_2CH_2CH_3$ + CH_3CH-$CH_2CH_2CH_2CH_3$
CH_3 (on C^+) CH_3 (on CH)
2 methyl hexan

Reaksi isomerisasi parafin dengan katalis asam aktifitas katalis optimum pada proses keasaman 95,5 – 99,8 %

Aromatic.

Isomerisasi aromatic terjadi dengan katalis lebih kuat strong acid.

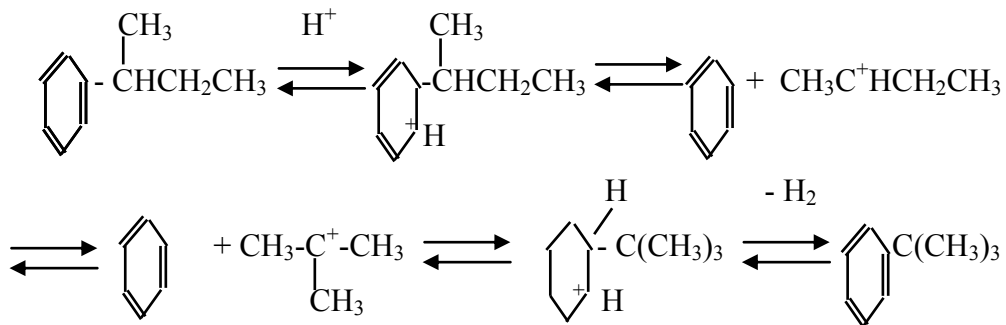
Tiga macam isomerisasi yang terjadi pada alkyl aromatic :

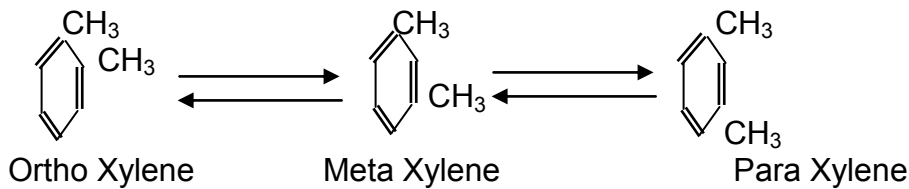
1. Pergeseran rantai pada gugus alkyl.
2. Pergeseran gugus alkyl pada rantai aromatic.
3. Pergeseran didalam molekul gugus alkyl sekitar rantai aromatic membentuk alkyl benzen yang lebih tinggi.

Contoh reaksi :

a. Isomerisasi sekunder buthyl bezin menjadi tertiare buthyl benzen.

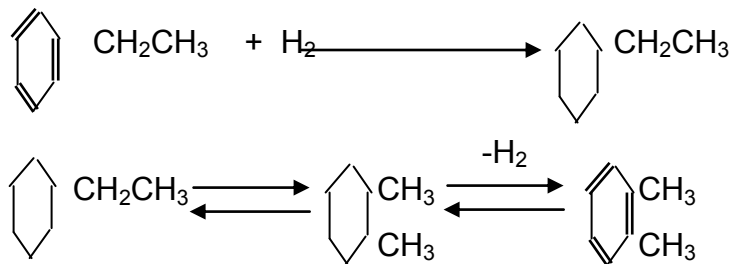
C6H5 - CH(CH3)CH2CH3 ⇌ (H+) protonated ring (+, H) -CH(CH3)CH2CH3 ⇌ benzene + $CH_3C^+HCH_2CH_3$

⇌ benzene + CH_3-$C^+(CH_3)$-CH_3 ⇌ protonated ring (H, +H) - $C(CH_3)_3$ ⇌ (- H_2) C6H5-$C(CH_3)_3$

b. Isomeri Xylene katalis BF_3 dalam HF

Ortho Xylene ⇌ Meta Xylene ⇌ Para Xylene

c. Isomerisasi ethylene benzene ⟶ Xylene

Dengan katalis : NC - Silika alumina atau
Pt - Silika Alumina

$$\text{(benzene)}CH_2CH_3 + H_2 \longrightarrow \text{(cyclohexane)}CH_2CH_3$$

$$\text{(cyclohexane)}CH_2CH_3 \rightleftharpoons \text{(cyclohexane)}(CH_3)(CH_3) \xrightleftharpoons{-H_2} \text{(benzene)}(CH_3)(CH_3)$$

C. UNIT ISOMERISASI.

1. Butan Isomerisasi.

Butan isomerisasi merupakan reaksi isomerisasi yang pertama untuk menghasilkan isobutan yang sangat dibutuhkan untuk feed stock alkylasi proses. Umumnya unit terdiri atas 2 bagian yaitu :

a. Bagian reaksi

b. Bagian recovery (recovery system)

a. Bagian Reaksi.

Bagian reaksi terdiri dari :

1) Heater.
2) Reaktor.

1) Heater.

Dalam alat ini reaktan yaitu normal butan bersama dengan injeksi hydrogen dipanaskan sampai 200 – 300^{o}F tekanan 200 psig. Dari heater kemudian reaktan dimasukkan kedalam reaktor.

2) Reaktor.

Alat ini berfungsi mereaksikan normal butan menjadi iso butan melalui suatu fixed bed catalyst $AlCl_3$ + HCl pada suhu 200 – 300^{o}F tekanan 200 psig.

Reaktor umumnya berupa vesel silinder yang diisi batch catalyst pada suatu support.

b. Recovery.

Bagian recovery terdiri atas :

1) Gas separator (gas stabilizer)
2) Isobutanizer.

1) Gas Separator.

Bagian ini berfungsi memisahkan hasil reaksi, iso butan dengan hydrogen.

Peralatan berupa fraksionator column, top produk adalah hydrogen yang disirkulasikan ke heater (reaktor). Bottom produk berupa campuran hasil reaksi yaitu isobutan dan sisa normal butan (yang tidak bereaksi) yang dialirkan ke deisobuatnizer.

2) De Isobutanizer.

Fungsinya untuk memisahkan isobutan dan normal butan.

Peralatan berupa : Fraksionator dengan buble cap tray tower top produk adalah isobutan merupakan hasil utama dapat mencapai purity 99%. Bottom produk berupa normal butan disirkulasikan kembali ke reaktor. Injeksi gas hydrogen dimaksudkan untuk mengurangi atau mencegah reaksi samping cracking atau polimerisasi. Butan isomerisasi unit mempunyai proses-proses dengan beberapa paten yang dipegang oleh beberapa perusahaan minyak saat ini dikenal proses isomerisasi komersial dipegang oleh perusahaan yang terkenal.

a) Proses isomerisasi fase uap oleh SHELL

b) Proses fase cair oleh SHELL, UOP.

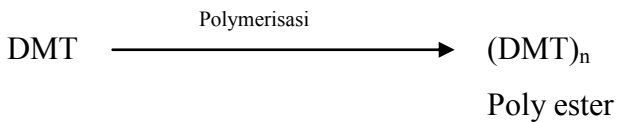
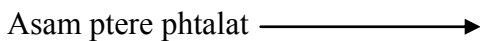
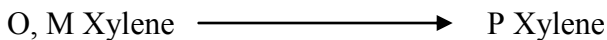
Dengan berkembangnya industri petrokimia maka bermacam-macam chemical dapat diproduksi dengan berbagai produk yang umumnya berdasarkan reaksi polimerisasi yang dapat menghasilkan light polimer sebagai bahan dasar plastik, serat sintetik dll. Produk paraxylene merupakan salah satu rantai dari rangkaian produk petrokimia. Paraxylene diperlukan untuk membuat ester DMT yang merupakan monomer unit di polimerisasikan lebih lanjut menjadi poly ester yang merupakan suatu produk serat atau textil sintetis.

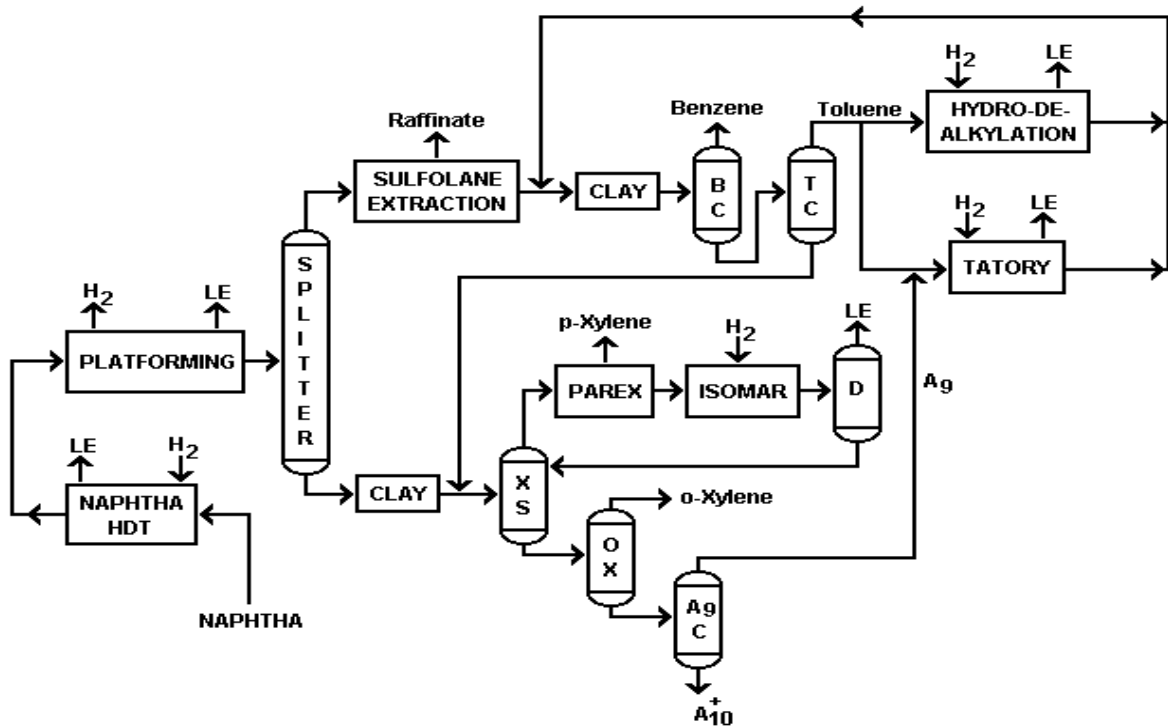
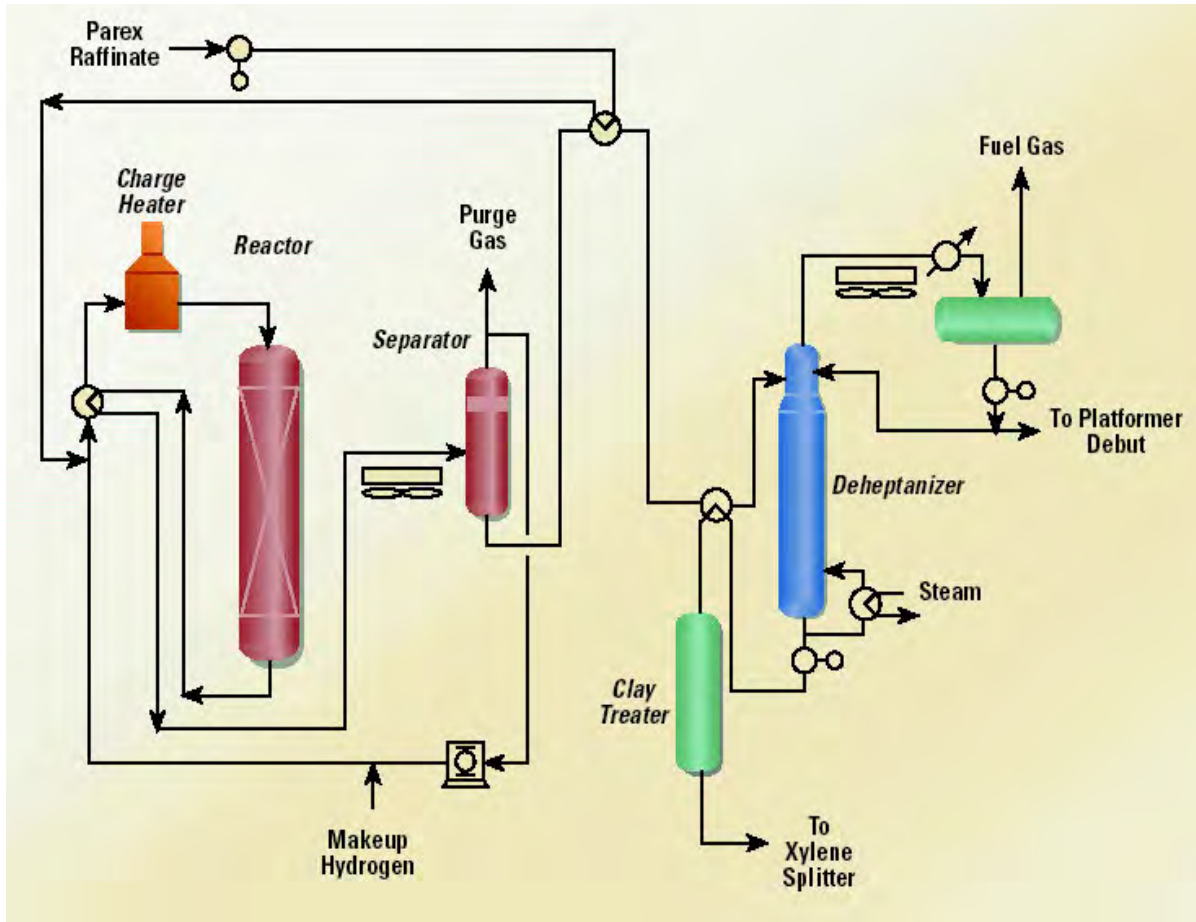
O, M Xylene ⟶ P Xylene

P Xylene ⟶ asam ptere phtalat

Asam ptere phtalat ⟶

DMT $\xrightarrow{\text{Polymerisasi}}$ $(DMT)_n$

Poly ester

Ortho, Metha dan Para xylene merupakan petro chemical untuk memproduksi para xylene telah dikembangkan hasil proses isomerisasinya secara komersial saat ini dikenal beberapa patent untuk produk para xylene diantaranya :

1. Maluzent Proses.
2. Aromat & isoline
3. Universal oil produck.

Gambar : 14 - 1
Unit Isomerisasi Xylene (Para Xylene Production)

Gambar : 14 – 2

Isomar Unit

BAB.XV
PETROKIMIA

A. Deskripsi

Modul ini berjudul “**Proses Pengolahan Petrokimia*”***, merupakan modul untuk program studi keahlian teknik perminyakan yang membahas tentang perkembangan industri petrokimia, ruang lingkup industri petrokimia, bahan baku petrokimia, gas syntetis, dan olefin plant.

B. Prasyarat

Prasyarat yang diperlukan untuk mempelajari modul ini adalah siswa telah mempelajari materi pengetahuan tentang migas.

C. Petunjuk Penggunaan Modul

1. Penjelasan bagi siswa :

   a. Bacalah modul ini secara cermat dan teliti

   b. Pergunakan bahan dan alat yang ada hubungannya dengan modul ini untuk mempermudah pemahaman kompetensi ini.

   c. Tanyakan kepada guru apabila terdapat hal yang tidak jelas.

   d. Kerjakan semua latihan secara sempurna.

2. Penjelasan bagi guru

   a. Membantu siswa dalam pembagian kelompok siswa sesuai dengan kemampuannya.

   b. Membimbing siswa dalam memahami bahan pemelajaran.

c. Membantu siswa dalam mengakses sumber-sumber tambahan yang diperlukan untuk belajar.

d. Menjawab pertanyaan siswa.

e. Melakukan penilaian.

f. Mencatat pencapaian kemajuan siswa.

g. Merundingkan dengan siswa rencana pemelajaran selanjutnya

3. Sumber Belajar Lain

a. Buku-buku referensi tentang pengolahan minyak dan gas bumi
b. Buku-buku referensi tentang industri petrokimia

D. Tujuan Akhir

Setelah mempelajari modul ini maka siswa diharapkan akan mampu :

1. Menjelaskan perkembangan industri petrokimia
2. Menjelaskan ruang lingkup industri petrokimia
3. Menyebutkan bahan baku industri petrokimia
4. Menjelaskan proses gas syntetis
5. Menjelaskan olefin plant

E. Kompetensi inti dan Kompetensi Dasar

KOMPETENSI INTI	KOMPETENSI DASAR
1. Menghayati dan mengamalkan ajaran agama yang dianutnya	1.1. Menyadari sempurnanya konsep Tuhan tentang benda-benda dengan fenomenanya untuk dipergunakan sebagai aturan proses pengolahan migas

KOMPETENSI INTI	KOMPETENSI DASAR
	dan petrokimia 1.2. Menyadari kebesaran Tuhan yang menciptakan dan mengatur karakteristik fenomena proses pengolahan migas dan petrokimia yang berguna bagi umat manusia
2. Menghayati dan mengamalkan perilaku jujur, disiplin, tanggungjawab, peduli (gotong royong, kerjasama, toleran, damai), santun, responsif dan pro-aktifdan menunjukan sikap sebagai bagian dari solusi atas berbagai permasalahan dalam berinteraksi secara efektif dengan lingkungan sosial dan alam serta dalam menempatkan diri sebagai cerminan bangsa dalam pergaulan dunia.	2.1. Mengamalkan perilaku jujur, disiplin, teliti, kritis, rasa ingin tahu, inovatif dan tanggung jawab dalam menerapkan aturan proses pengolahan migas dan petrokimia 2.2. Menghargai kerjasama, toleransi, damai, santun, demokratis, dalam menyelesaikan masalah perbedaan konsep berpikir dan cara pemahaman seseorang 2.3. Menunjukkan sikap responsif, proaktif, konsisten, dan berinteraksi secara efektif dengan lingkungan sosial sebagai bagian dari solusi atas berbagai permasalahan dalam melakukan tugas sehari hari
3. Memahami, menerapkan, dan menganalisis pengetahuan faktual, konseptual, prosedural, dan **metakognitif** berdasarkan rasa ingin tahunya tentang ilmu pengetahuan, teknologi, seni, budaya, dan humaniora dalam wawasan kemanusiaan, kebangsaan, kenegaraan, dan peradaban terkait penyebab fenomena dan kejadian dalam bidangkerja yang spesifik untuk	3.1. Memahami sejarah industri petrokimia, industri kimia dan petrokimia di Indonesia,dan perkembangan industri petrokimia di Indonesia 3.2. Menganalisis ruang lingkup industri petrokimia : pengertian industri petrokimia, pengelompokan industri petrokimia, dan pohon industri petrokimia 3.3. Menganalisis bahan baku petrokimia : klasifikasi bahan baku, refinery gas, natural gas, dan liquid hydrocarbon.

KOMPETENSI INTI	KOMPETENSI DASAR
memecahkan masalah.	3.4. Menganalisis proses gas syntetis : partial oxydation, steam reforming, ammonia, urea, dan methanol 3.5. Menganalisis olefin plant
4. Mengolah, menyaji, dan menalar dalam ranah konkret dan ranah abstrak terkait dengan pengembangan dari yang dipelajarinya di sekolah secara mandiri, **bertindak secara efektif dan kreatif**, dan mampu melaksanakan tugas spesifik di bawah pengawasan langsung.	4.1. Menyajikan hasil pengamatan tentang perkembangan industri petrokimia 4.2. Mengolah dan menganalisis ruang lingkup industi petrokimia 4.3. Mengolah dan menganalisis bahan baku petrokimia 4.4. Mengolah dan menganalisis proses gas syntetis 4.5. Mengolah dan menganalisis olefin plant

F. Cek Kemampuan Awal

Tugas-tugas yang ditampilkan	Kompeten	Belum kompeten	Tanggal
1. Apakah siswa telah mempunyai pengetahuan tentang minyak dan gas bumi 2. Apakah siswa telah mengetahui produk-produk petrokimia 3. Apakah siswa telah mengetahui nama-nama perusahaan petrokimia di			

Tugas-tugas yang ditampilkan	Kompeten	Belum kompeten	Tanggal
Indonesia 4. Apakah siswa pernah melihat proses pembuatan petrokimia 5. Apakah siswa pernah membaca referensi yang berkaitan dengan petrokimia			

BAB XVI
PEMBELAJARAN

A. Deskripsi

Modul “Proses Pengolahan Petrokimia” ini membekali siswa dengan pengetahuan tentang perkembangan industri petrokimia, ruang lingkup industri petrokimia, bahan baku petrokimia, gas syntetis, dan olefin plant.

B. Kegiatan Belajar

1. **Perkembangan Industri Petrokimia**

a. Tujuan Kegiatan Pemelajaran

Setelah mempelajari kegiatan belajar 1 diharapkan siswa dapat :

- Menjelaskan sejarah petrokimia
- Menjelaskan industri petrokimia di Indonesia
- Menjelaskan pengembangan industri petrokimia di Indonesia

b. Uraian Materi

i) Sejarah Industri Petrokimia

Pertama kali bahan kimia organik dibuat dari minyak bumi dalam sekala besar adalah isopropyl alcohol (isopropanol) dan diproduksi oleh *Standard Oil of New Jersey* pada tahun 1920. Setelah itu beberapa dekade kemudian banyak bermunculan pabrik petrokimia seperti pembuatan ammonia, ethyl alcohol, asam asetat, acetone, glycerine, acetylene dan sebagainya.

Pada tahun 1925, *Standard Oil of New Jersey* memproduksi 75 ton per tahun isopropyl alcohol. Dewasa ini sekitar 80 % bahan-bahan organik adalah hasil dari pabrik petrokimia.

ii) Industri Petrokimia di Indonesia

Salah satu industri manufaktur strategis yang memiliki peran penting dalam struktur industri nasional adalah industri petrokimia. Struktur industri petrokimia yang kuat akan memberikan landasan kokoh bagi tumbuh dan berkembangnya industri lain baik yang merupakan turunan langsung ataupun tidak langsung dari industri tersebut. Kuatnya struktur industri petrokimia terutama di sisi hulu dan antara tidak hanya akan berdampak positif sebagai penghasil bahan baku yang dapat memberikan kontribusi terhadap pendapatan devisa negara, namun akan memperkuat dasar dan mendukung percepatan pertumbuhan industri turunan/hilirnya.

Indonesia adalah salah satu dari sedikit negara dengan keanekaragaman sumber daya alam yang melimpah sebagai bahan baku utama industri petrokimia berupa minyak bumi, gas alam, batubara dan biomassa. Ketersediaan bahan baku tersebut dapat mendorong perkembangan industri petrokimia yang merupakan penopang industri nasional dalam upaya pemenuhan kebutuhan manusia terhadap pangan, sandang, papan dan energi.

Industri petrokimia dapat dikategorikan sebagai jenis industri yang padat modal (*capital intensive*), padat teknologi (*technology intensive*) dan lahap energi (*high absorbed energy*). Integrasi mutlak diperlukan bagi suatu industri terlebih jika industri

tersebut memiliki peranan strategis. Disamping itu, dalam pengembanganya perlu ada satu rangkaian kebijakan dan strategi berkesinambungan (*sustainable policy*) yang didukung kerja sama baik tingkat lokal, regional maupun internasional. Kombinasi kebijakan dan strategi yang tepat mutlak dibutuhkan dalam rangka mendorong terciptanya efisiensi dan peningkatan daya saing industri petrokimia serta industri secara keseluruhan.

Beberapa industri petrokimia yang telah dibangun di Indonesia antara lain :

1) Sub Industri Metana

Industri Petrokimia berbasis bahan baku utama gas-metana menghasilkan produk turunan berupa amoniak dan methanol. Selanjutnya industri petrokimia berbasis amoniak menghasilkan produk- produk seperti urea, asam nitrat dan kaprolaktam. Produksi urea pada 2009 mencapai 6,86 juta ton dengan tingkat rata-rata pertumbuhan per tahun sebesar 4%. Konsumsi urea di Indonesia pada 2009 mencapai 6,39 juta ton dimana sebagian besar ditujukan untuk sektor pertanian dalam skema subsidi sesuai dengan regulasi Kementerian Pertanian.

Tabel 16.1 Produksi Urea di Indonesia

Company	2005	2006	2007	2008	2009
Pupuk Sriwidjaja (Pusri)	2,045,860	2,051,250	2,020,760	1,950,310	2,026,710
Petrokimia Gresik (PKG)	404,364	331,677	381,845	413,850	443,107
Pupuk Kujang (PKC)	537,563	851,579	874,104	1,045,223	990,092
Pupuk Kalimantan Timur (PKT)	2,665,021	2,214,961	2,344,719	2,552,012	2,949,750
Pupuk Iskandar Muda (PIM)	195,847	205,225	244,428	251,891	447,182
Total	**5,848,655**	**5,654,692**	**5,865,856**	**6,213,286**	**6,856,841**

Perkembangan produksi urea di Indonesia. Total produksi tercatat sebesar 6,86 juta ton pada 2009 dengan tingkat pertumbuhan sebesar per 4% tahun. Kontribusi produsen urea terbesar yaitu Pupuk kalimantan Timur dan Pupuk Sriwidjaja. (sumber : Pupuk Sriwidjaja).

Pada 2009, produksi amoniak tercatat sebanyak 4,57 juta ton dengan rata-rata pertumbuhan produksi per tahun sebesar 5,9%. Sementara itu, konsumsi amoniak

domestik tercatat sebanyak 164 ribu ton sedangkan ekspor tercatat sebanyak 354 ribu ton. Sebagian besar hasil amoniak ini

Tabel 16.2 Produksi Ammonia di Indonesia

Company	2007	2008	2009
Pupuk Sriwidjaja	1,381,150	1,301,990	1,323,800
Petrokimia Gresik	362,258	378,366	436,182
Pupuk Kujang	548,367	653,475	611,076
Pupuk Kalimantan Timur	1,623,803	1,675,787	1,880,088
Pupuk Iskandar Muda	154,616	160,368	317,973
Total	4,070,194	4,169,987	4,569,119

Perkembangan produksi amoniak di Indonesia, total produksi tercatat sebanyak 4,57 juta ton dengan tingkat pertumbuhan rata-rata per tahun sebesar 5,9% . Produsen terbesar yaitu Pupuk Sriwidjaja dengan total produksi sebanyak 1,3 juta ton dan Pupuk Kalimantan Timur dengan total produksi sebanyak 1,8 juta ton. (sumber : Pupuk Sriwidjaja)

Metanol atau metil alkohol adalah produk industri hulu petrokimia yang merupakan turunan dari gas alam yang digunakan oleh berbagai industri antara lain, industri plywood, tekstil, plastik, resin sintetis, farmasi, insektisida, pelarut, bahan pendingin, dan juga bahan baku perekat. Produk- produk turunan metanaol yang umum dihasilkan antara lain :

- Metil tetra butil eter (MTBE),
- Formaldehid
- Asam asetat Asetat anhidrida
- Metil klorida
- Metil akrilat
- Dimetil eter

- Dimetil amin

Sekitar 60% dari produksi domestik ditujukan untuk memenuhi permintaan ekspor. Saat ini Indonesia hanya memiliki dua kilang metanol yaitu di daerah Kalimantan Timur. Kedua kilang tersebut masing-masing dikelola oleh PT. Medco Metanol Bunyu (MMB) dan kilang milik PT. Kaltim Metanol Industri (KMI). Kedua kilang tersebut memiliki kapasitas total sebesar 990.000 ton/tahun.

Impor metanol masih dibutuhkan untuk mendukung pasokan metanol dalam rangka memenuhi konsumsi domestik. Pada 2009, volume impor metanol tercatat sebanyak 76,974 ton dengan nilai US$ 17,3 juta. Impor metanol masih terjadi selain dikarenakan faktor spesifikasi produksi yang berbeda juga disebabkan adanya insentif harga impor yang lebih murah.

2) Sub Industri Olefin

Produk olefin digunakan sebagai bahan baku untuk pengolahan polyethylene (PE), ethylene oxide, ethyl benzene, ethylene glycol (EG), ethylene dichloride (EDC), vinyl chloride monomer (VCM), vinyl acetate (VAC).

Produsen ethylene hanya ada satu di Indonesia, yaitu: Chandra Asri Petrochemical Center (CAPC). Pada 2009, produksi ethylene di Indonesia sebanyak 455 ribu ton sedangkan propylene sebanyak 437 ribu ton. Sementara itu, konsumsi domestik produk olefin jauh lebih banyak dibandingkan produksi domestik. Konsumsi ethylene domestik tercatat sebanyak 1,1 juta ton sementara propylene sebanyak 706 ribu ton.

Tabel 16.3 Profil Industri Olefin di Indonesia (ribu ton)

Keterangan	2005	2006	2007	2008	2009
Ethylene					
Produksi	510	460	540	488	455
Konsumsi	847	754	801	931	1,118
Ekspor	-	-	-	-	-
Impor	337	294	261	444	664
Propylene					
Produksi	490	440	470	461	437
Konsumsi	576	530	642	643	706
Ekspor	-	-	-	71	-
Impor	86	90	172	252	269

Berdasarkan tabel diatas ada defisit produksi olefin yang menyebabkan tingginya ketergantungan terhadap aktivitas impor. Pada 2009, volume impor ethylene tercatat sebanyak 664 ribu ton atau ± 60% terhadap konsumsi domestik. Sedangkan volume impor propylene tercatat sebanyak 269 ribu ton atau 38% terhadap konsumsi domestik.

3) Sub Industri Aromatik

Benzene dan Paraxylene telah lama diproduksi oleh kilang Pertamina di Cilacap, dengan kapasitas produksi mencapai 108.000 ton/tahun (benzene) dan 252,000 ton/tahun (paraxylene). Tahun 2006, Tuban Petrochemical membuka fasilitas produksi dengan kapasitas 300.000 ton benzene dan 500.000 ton paraxylene per tahun.

Tabel 16.4 Produksi Aromatik di Indonesia (2009)

Tipe Produk	Kapasitas Produksi (Ton/Tahun)
Light Product	
Light Naphta	1,065,000
Aromatic Product	
Benzene	207,000
Paraxylene	100,000
Orthoxylene	500,000
Petroleum Product	
Kerosene	1,100,000
Reformate	335,000
Fuel oil residu	72,600
Fuel gas	367,000
Diesel	189,000
Total	**4,055,600**

Profil beberapa pelaku industri petrokimia di Indonesia seperti pada tabel berikut ini.

Tabel 16.5 Profil Pelaku Industri Petrokimia di Indonesia

Nama Perusahaan	Profil Perusahaan
PT Chandra Asri Petrochemical Tbk.	PT Chandra Asri Petrochemical Tbk. (CAP), produsen petrokimia terintegrasi dan terbesar di Indonesia. CAP merupakan perusahaan hasil merger vertikal antara PT Chandra Asri dan PT Tri Polyta Indonesia. Kapasitas Produksi Etylene : 600.000 MT per tahun Propylene : 320.000 MT per tahun Crude C4 : 220.000 MT per tahun Py-gas : 280.000 MT per tahun Polyethylene : 320.000 MT per tahun Polypropylene : 480.000 MT per tahun Struktur kepemilikan PT Chandra Asri Petrochemical Tbk, sebesar 66,36% sahamnya dimiliki PT Barito Pacific Tbk. Apleton Investment Ltd menguasai 22,87% saham, dan Marigold Resources Pte. Ltd memiliki 5,52% saham serta sebesar 5,25% dikuasai publik.
PT Petrokimia Gresik	Berdiri : 1972 Status : BUMN Kapasitas Produksi Amoniak : 445.000 MT per tahun Urea : 460.000 MT per tahun
PT Pupuk Sriwidjaja (holding)	Berdiri : 1974

	Status : BUMN Kapasitas Produksi Amoniak : 4,5 juta MT per tahun Urea : 6,8 juta MT per tahun
PT Titan Petrokimia Nusantara	Berdiri : 1993 Status : Penanaman Modal Asing Kapasitas Produksi Polyetylene : 450.000 MT per tahun
PT Trans Pacific Petrochemical Indotama (PT TPPI)	Berdiri : 1993 Status : Penanaman Modal Asing Kapasitas Produksi Light Naphtha : 1.065.000 ton/year Benzene : 207.000 ton/year Toluene : 100.000 ton/year Paraxylene : 500.000 ton/year Orthoxylene : 120.000 ton/year Kerosene : 1.100.000 ton/year Reformate : 335.000 ton/year Fuel oil residu : 72.600 ton/year Fuel gas : 367.000 ton/year Diesel Oil : 189.000 ton/year
PT Polytama Propindo	PT Polytama Propindo adalah produsen kedua terbesar PP resin di Indonesia dengan kapasitas produksi mencapai 180.000 ton pada tahun 1996 dan pada tahun 2005 kapasitas produksinya ditingkatkan hingga mencapai 200.000 ton. Lokasi PT Polytama Propindo berada di Balongan, Indramayu, Jawa Barat yang berdekatan dengan kilang Pertamina Exor 1 yang mensuplai kebutuhan Propylene bagi PT Polytama Propindo. PT Polytama Propindo merupakan joint Venture(PMA) yang didirikan

	oleh PT Tirtamas Majutama (80%) yang dimiliki oleh Hashim S. Djoyohadikusumo dan Nissho Iwai Corp. Jepang(10%) dan BP Chemical Co. Inggris (10%).
PT Pertamina Plaju	Kilang Polypropylene Pertamina Plaju dibangun pada tahun 1971 di Plaju Sumatera Selatan, dengan kapasitas produksi 20.000 per tahun, kemudian pada tahun 1994 di lakukan Revamping untuk meningkatkan kapasitasnya menjadi 45.000 ton per tahun Produk yang dihasilkan Pertamina Plaju adalah Polytam / Polypropylene pellet (biji plastik) yang di produksi melalui proses polimerisasi gas propylene dengan modifikasi beberapa aditif yaitu antioxidant, stabilizer, lubricant, antiblokck dan slip agent.

Sumber : Kementerian Perindustrian.

iii) Pengembangan Industri Petrokimia di Indonesia

Dalam dokumen roadmap industri petrokimia nasional dijelaskan bahwa visi dari pengembangan industri petrokimia nasional adalah "Mewujudkan industri petrokimia yang berdaya saing dan mandiri". Dengan mengusung 4 misi utama

- Pemantapan struktur industri petrokimia
- Peningkatan efisiensi produksi Perluasan lapangan kerja
- Percepatan alih teknologi

Sementara untuk arah pengembanganya sendiri industri ini diarahkan sebagai salah satu industri prioritas khusus dengan skala usaha industri besar. Pendekatan pengembangan industri petrokimia nasional ditempuh melalui pendekatan top down dengan harapan pembangunan industri ini dapat dilakukan secara lebih fokus, sehingga jika industri ini bila berhasil dikembangkan akan membawa industri-industri lainnya turut berkembang (forward linkage impact)

Untuk mendorong agar fokus pengembangan dapat tercapai secara tepat dan cepat maka roadmap industri petrokimia langsung diarahkan melalui pengembangan klaster. Dengan pendekatan klaster diharapkan akan tercipta peningkatan keunggulan komparatif menjadi keunggulan kompetitif yang ditandai dengan peningkatan kompetensi inti (distinctive competence) di semua rantai nilai industri pertrokimia. Selain itu melalui pendekatan klaster ini diharapkan pengembangan industri produk unggulan daerah dapat tercapai.

Pendekatan penting lain yang secara khusus disoroti dan menjadi bagian sasaran dalam roadmap pengembangan klaster industri petrokimia adalah pengintegrasian semua sub kelompok industri petrokimia dari hulu hingga hilir. Bahkan dalam jangka panjang integrasi tersebut diperluas mencakup industri migas dengan industri petrokimia hulu dan hilir melalui penguatan jaringan distribusi dan infrastruktur.

Konsep dan model integrasi industri petrokimia berbasis klaster menjadi hal yang menarik untuk dikaji dan diimplementasikan dalam rangka menciptakan satu “national grand strategy” khusus industri petrokimia. Sehingga masalah yang terjadi saat ini pada industri petrokimia dapat diperbaiki dan dikembangkan menuju terciptanya daya saing industri petrokimia yang mandiri.

2. Ruang Lingkup Industri Petrokimia

a. Tujuan Kegiatan Pembeajaran

Setelah mempelajari kegiatan belajar 2 diharapkan siswa dapat :

- Menjelaskan pengertian industri petrokimia
- Menyebutkan pengelompokan industri petrokimia
- Menjelaskan pohon industri petrokimia

b. Uraian Materi

i) Pengertian Industri Petrokimia

Industri petrokimia secara umum dapat didefinisikan sebagai industri yang berbahan baku utama produk migas (naphta, kondensat yang merupakan produk samping eksploitasi gas bumi dan gas alam), batubara, gas metana batubara, serta biomassa yang mengandung senyawa-senyawa olefin, aromatik, n-parrafin, gas sintesa, asetilena dan menghasilkan beragam senyawa organik yang dapat diturunkan dari bahan-bahan baku utama tersebut, untuk menghasilkan produk-produk yang memiliki nilai tambah lebih tinggi daripada bahan bakunya.

Dalam arti yang lebih teknis industri petrokimia dapat diartikan pula sebagai industri yang berbahan baku utama produk migas (naphta, kondensat yang merupakan produk samping eksploitasi gas bumi, gas alam), batu bara, gas metana batubara, serta biomassa yang mengandung senyawa-senyawa olefin, aromatik, n paraffin, gas sintesa, asetilena. Sementara produk yang dihasilkan adalah beragam senyawa organik mulai dari yang bersifat produk dasar hingga turunan antara lain

seperti Methanol, Ethylene, Propylene, Butadine, Benzene, Toluene, Xylenes, Fuel Co-products, Pyrolisis Gasoline, Pyrolisis Fuel Oil, Raffinate dan Mixed C4.

Kondisi ketersediaan bahan baku dari produk migas yang makin terbatas dan mahal mengakibatkan mulai munculnya pencarian-pencarian bahan baku pengganti, diantaranya gas etana, batubara, gas dari coal bed methane, dan limbah refinery (coke).

Indonesia mempunyai sumber yang potensial untuk pengembangan klaster industri petrokimia yang terkait dengan pemenuhan kebutuhan dasar manusia seperti sandang, papan dan pangan. Produk-produk petrokimia merupakan produk strategis karena merupakan bahan baku bagi industri hilirnya (industri tekstil, plastik, karet sintetik, kosmetik, pestisida, bahan pembersih, bahan farmasi, bahan peledak, bahan bakar, kulit imitasi, dan lain-lain).

Pada 2010, tingkat pertumbuhan industri petrokimia tercatat sebesar 4,5% per tahun atau mengalami peningkatan dibandingkan dengan realisasi tahun 2009 pada 1,5%. Namun demikian, tren pertumbuhan industri petrokimia tersebut cenderung mengalami tren pelemahan jika dibandingkan dengan pertumbuhan pada tahun 2005 yang masih berada di level 8,8% pa.

Nilai strategis industri petrokimia diatas dapat turut direfleksikan dari rantai nilai (value chain) yaitu keterkaitan output yang dihasilkan sebagai bahan baku bagi industri lain (hilir). Dalam industri petrokimia, output yang dihasilkan merupakan bahan baku bagi industri lain (hilir) lainnya baik secara langsung ataupun tidak langsung seperti industri tekstil, plastik, karet sintetis, kosmetik, pestisida, bahan pembersih, bahan farmasi, bahan peledak, bahan bakar, kulit imitasi, otomotif dan lain-lain.

Tabel 16.6 Turunan Produk Petrokimia dari Refinery

Products from Refinery/Oil Fields	Value-added Petrochemicals
Natural gas (from oil/ gas fields) or methane	Carbon black, methanol, acetic acid, formaldehyde, synthesis gas, chlorinated methanes, ethylene glycol, MTBE, acetylene, chloroprene, vinyl chloride, vinyl acetate, etc.
Ethane	Ethylene, polyethylene, ethyl alcohol, ethylene oxide, ethylene glycol, styrene, vinyl chloride, acrylonitrile, etc.
Propane	Propylene, polypropylene, propylene oxide, isopropanol, acrylonitrile, acetone, etc.
Butanes	Isobutanol, butadiene, acrylonitrile, polybutadiene, etc.
Benzene	Phenol, styrene and polystyrene, dodecyl benzene, cyclohexane, caprolactum fibres, nylons, etc.
Toluene	Nitrotoluene, phenol
m-Xylene	p-Xylene
p-Xylene	Terephthalic acid, PET
o-Xylene	Phthalic anhydride
Naphtha	Olefins for PE, PP, LPG, CBFS, pyrolysis gasoline, butadiene, linear alkyl benzene, etc.
Sulfur	Sulfuric acid
Wax	Micro crystalline wax, food grade coating wax, cosmetics, medicinal wax, etc.
Coke	Metallurgical coke, electrode grade coke, etc.
CBFS	Carbon black

ii) Pengelompokan Industri Petrokimia

Industri petrokimia dapat dikelompokkan secara horizontal sebagai berikut :

- Industri petrokimia methane-based (C-1) beserta turunannya: amonia, metanol, urea, formaldehid, asam asetat, dsb.
- Industri petrokimia olefin beserta turunannya: etilen, propilen, buten, butilen, etilen glikol, polietilen, dsb.
- Industri petrokimia aromatik beserta turunannya: para-silen, orto-silen, toluen, benzen, alkil benzen, etil benzen, dsb.

Industri petrokimia dapat dikelompokkan secara vertikal sebagai berikut :

- Industri petrokimia hulu: industri C-1, olefin dan aromatik.
- Industri petrokimia antara: industri turunan dari petrokimia hulu seperti etilen glikol, alkil benzen, etil benzen, pthalik anhidrid, PTA, dsb.

- Industri petrokimia hilir: industri yang menghasilkan produk yang dimanfaatkan oleh industri pengguna akhir, seperti industri plastik, serat sintetis,dsb.

Klasifikasi industri petrokimia secara vertikal dan horisontal seperti yang telah dijelaskan diatas dapat dijabarkan secara lengkap kedalam suatu pohon industri. Sehingga diperoleh gambaran peta industri petrokimia dan keterkaitannya baik secara basis produksi maupun sifat dari produk/output yang dihasilkan.

iii) Pohon Industri Petrokimia

a) Pohon Industri Petrokimia Hulu

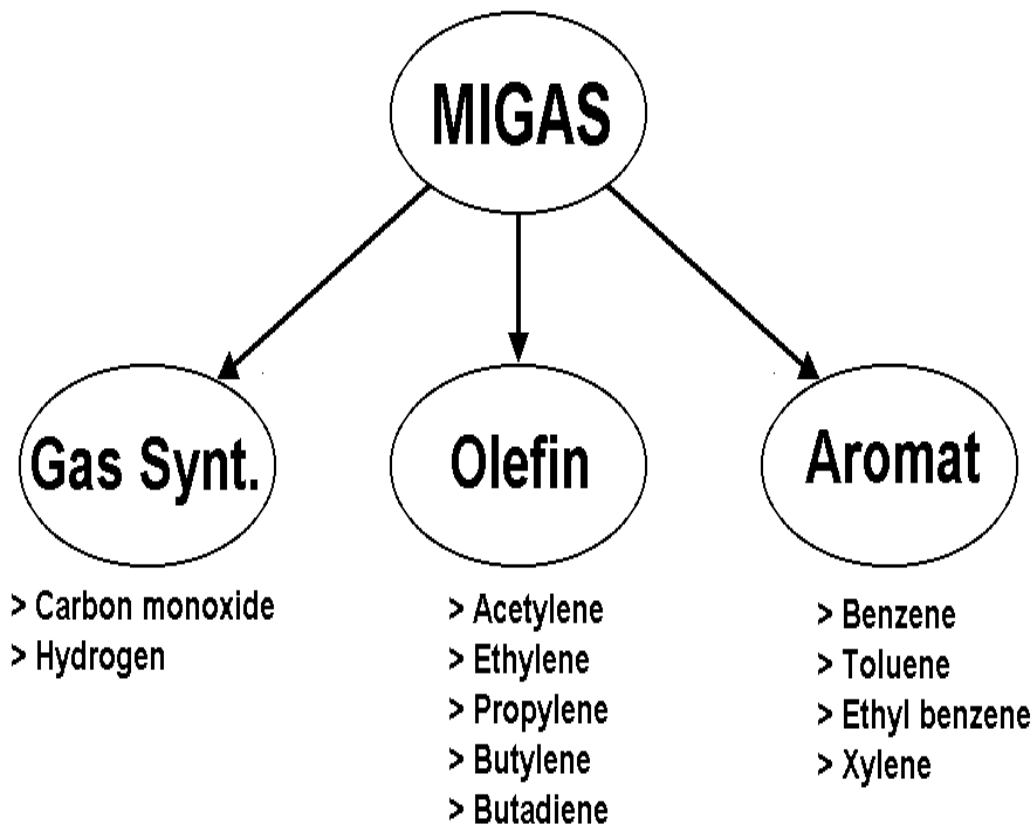
Secara garis besar, dalam industri petrokimia hulu dapat dikelompokkan menjadi tiga cabang utama yang dapat diturunkan dari minyak, gas, maupun batu bara. Tiga cabang utama yang dimaksud adalah cabang-cabang yang menghasilkan produk-produk interbediate yang akan diturunkan lebih lanjut menjadi produk-produk setengah jadi sebagai bahan baku industri petrokimia hilir.

Gas synthesis merupakan turunan dari produk migas berupa hydrogen dan karbon monoksida diperoleh melalui dua macam proses yang disebut sebagai proses partial oxidation dan steam reforming. Dari gas synthesis dapat diturunkan menjadi produk-produk petrokimia untuk keperluan industri pertanian (pupuk), industri kayu (bahan perekat), polimer (melamin), dan industri kimia lainnya (seperti ammonia, methanol, aldehyde, dan lain sebagainya).

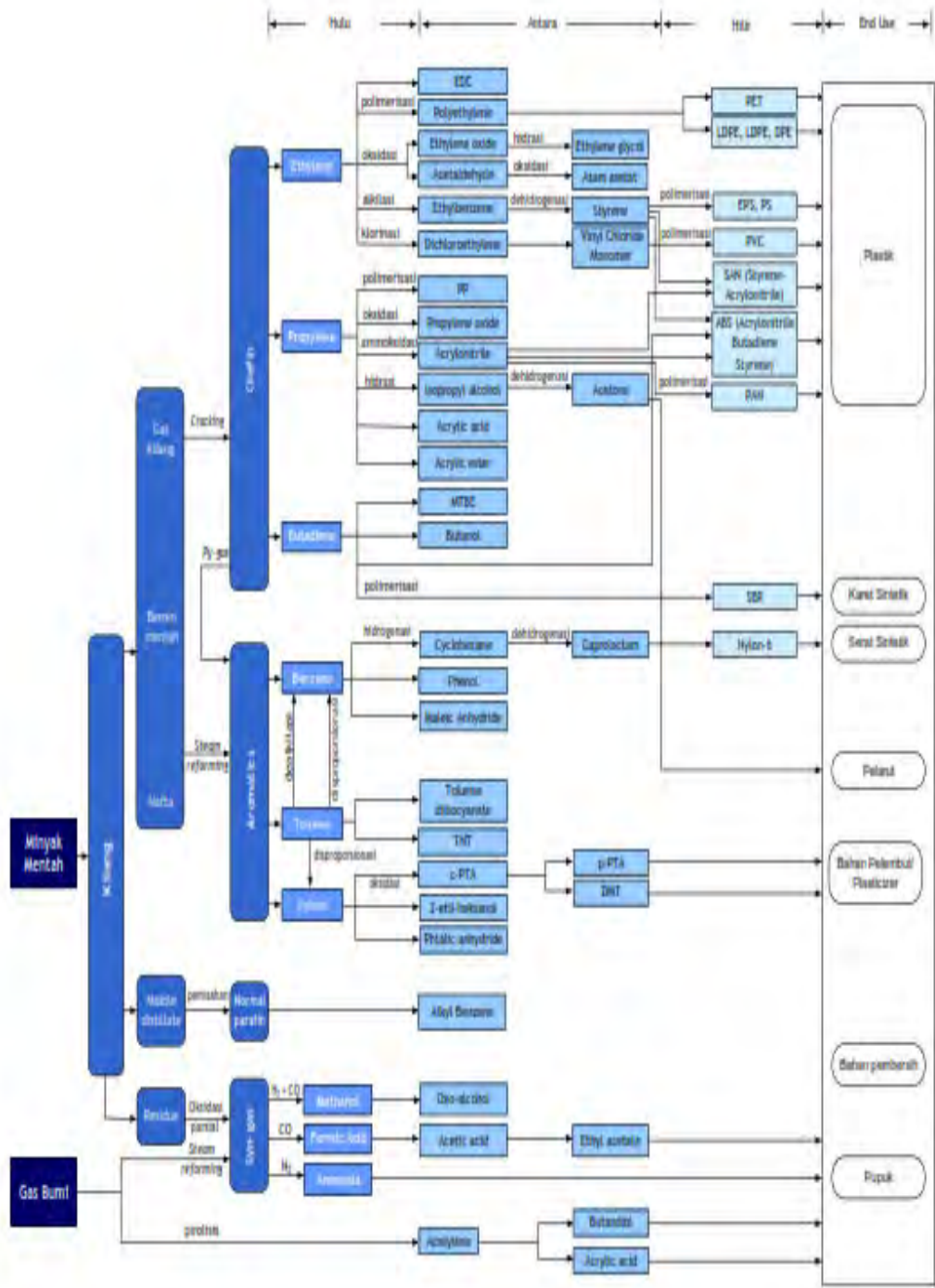
Olefin merupakan turunan dari produk migas berupa acetylene, ethylene, propylene, butylene, butadene, yang dapat diperoleh melalui proses perengkahan (cracking). Dari olefin dapat diturunkan menjadi produk-produk berupa polimer (seperti polyethylene, polypropylene, polyvinyl ….., neoprene) yang umumnya banayak digunakan sebagai bahan plastik dan karet.

Aromat yang banyak digunakan sebagai bahan baku petrokimia merupakan turunan dari produk migas berupa benzene, toluene, ethylbenzene, dan xylene, yang dapat diperoleh melalui suatu proses perombakan struktur kimia dengan menggunakan katalis (yang sehari-hari disebut catalytic reforming process). Dari aromat tersebut dapat diturunkan menjadi produk-produk berupa polymer (seperti polyester, polystyrene, phenolic resin, dan lain sebagainya) yang umumnya banyak digunakan sebagai bahan plastik, karet, tekstil, resin, pestisida dan insektisida.

Sesuai dengan perkembangan industri petrokimia, untuk memenuhi kebutuhan spesifikasi tertentu tidak jarang produk-produk petrokimia yang diturunkan dari hasil perpaduan antara produk intermediate yang satu dengan yang lainnya, dan bahkan dari polimer yang satu dengan polimer yang lain. Sebagai contoh misalnya, styrene dapat dihasilkan dengan memadukan aromat (benzene) dan olefine (ethylene), vinyl…. Dapat dihasilkan dengan memadukan ethylene dengan alkohol, asetat, aldehyde, dan lainnya.

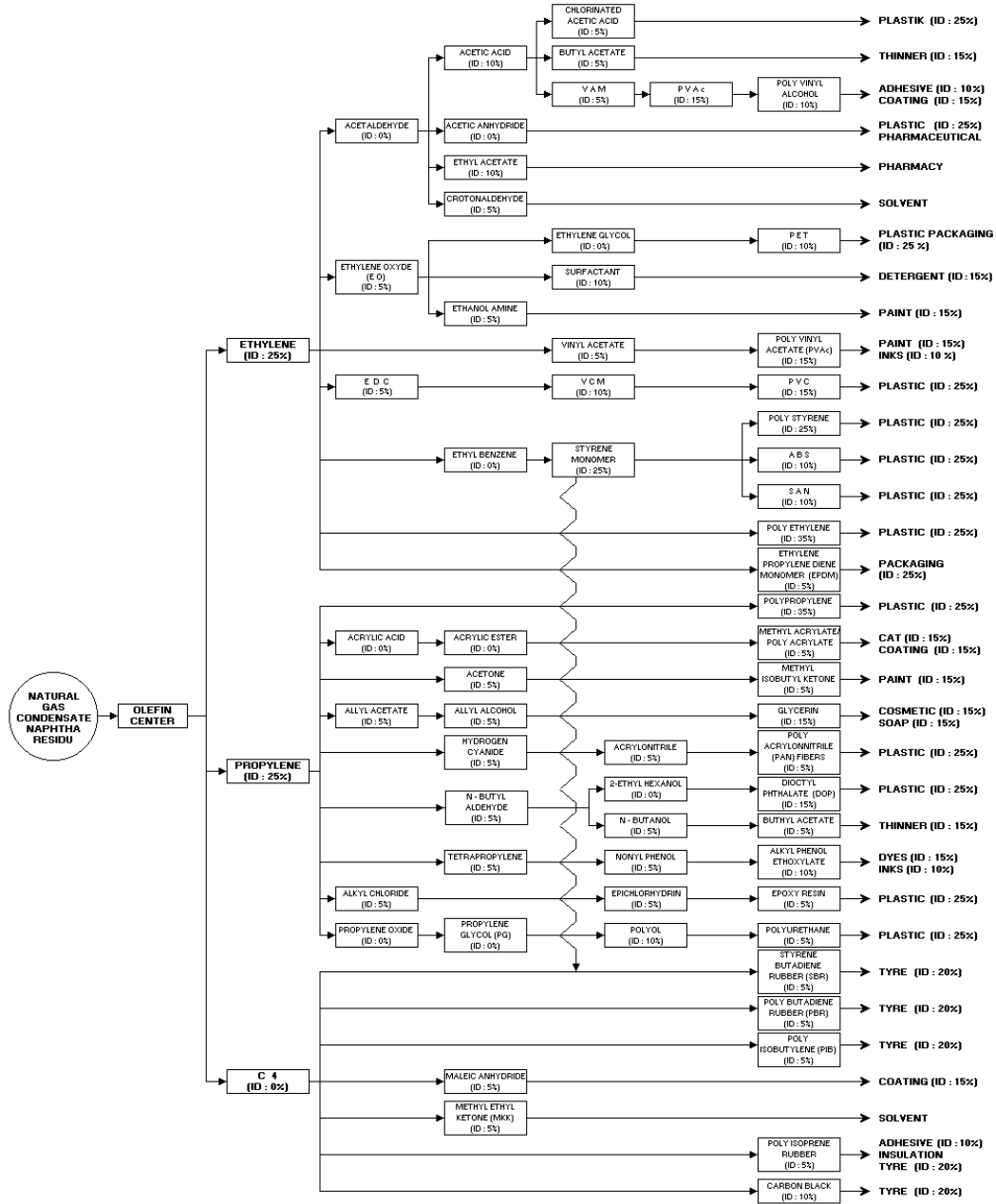
Demikian juga banyak produk-produk polimer yang dihasilkan oleh industri merupakan perpaduan antara monomer yang satu dengan monomer lainnya membentuk produk yang disebut kopolimer. Sebagai contoh misalnya kopolimer dari vinyl klorida dan vinyl asetat, vinyl klorida dan vinyl alkohol, styrene dan butadiena, terephthalic acid dan ethylene glycol, dan lainnya.

Gambar 16.1 Pohon Industri Petrokimia Hulu

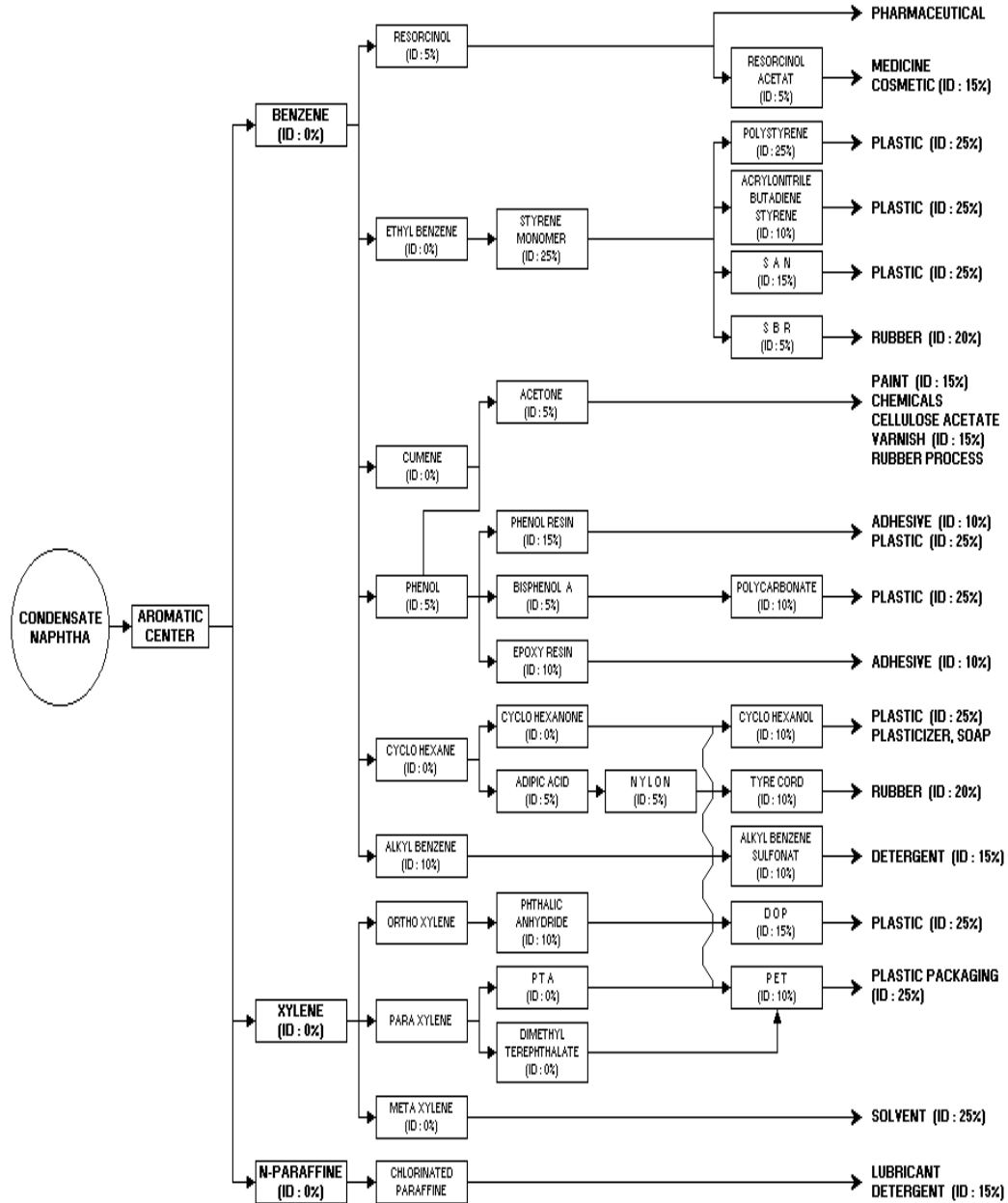
b) Pohon Industri Petrokimia hilir Methane

Pohon industri petrokimia berbasis migas dan kondensat dapat dilihat pada gambar 2.2 di bawah ini.

Gambar 16.2 Pohon Industri Petrokimia Berbasis Migas dan Kondensat

NATURAL GAS CONDENSATE NAPHTHA
C 1
SYNTHETIC GAS
METHANOL
OXO-ALDEHYDE OXO-ALCOHOL
PLASTICIZERS
METHYL CHLORID
PHARMACY
AMMONIA
NITRIC ACID
NITRO CELLULOSE
COATING
UREA
BLOWING AGENT
RUBBER PLASTIC
MELAMINE
MELAMINE RESIN
TABLE WARE
MOULDING COMMODITIES
ADHESIVE
FORMALDEHYDE
ACETAL RESIN
POLYACETAL
COSMETICS
PARFUMES
FLAVOR
SOLVENT
PENTAL ERYTRITOL
ALKYD RESIN
CAT
COATING
FORMIC ACID
CRUMB RUBBERS
ACETIC ACID
ETHYL ACETAT
PHARMACEUTICAL
COATING
PLASTIC
ACETANILIDE
PHARMACEUTICAL
RUBBER ACCELERATOR
BUTYL ACETATE
PARFUMES
SOLVENT
VINYL ACETATE
COATING
PAINT
ADHESIVE
PVAc
COATING
PAINT
INKS
ACETIC ANHYDRIDE
CELLULOSE ACETAT
ADHESIVE
COATING
METHYL CHLORIDE
TETRAMETHYL LEAD
STABILIZER
METHYL ACRYLATE
2-ETHYLHEXYL ACRYLATE
PLASTIC
COATING
PAINT
COATING
PAINT
METHYL METACRYLATE
COATING
PAINT
METHYL AMINE
PHARMACEUTICAL
SOLVENT
DIMETHYL ETHER
SOLVENT
DIMETHYL AMINE
SOLVENT
PHARMACEUTICAL
SURFACTANTS
TRIMETHYL AMINE
SOLVENT
PHARMACEUTICAL
SURFACTANTS
DIMETHYL THEREPHTHALATE
PET
PACKAGING

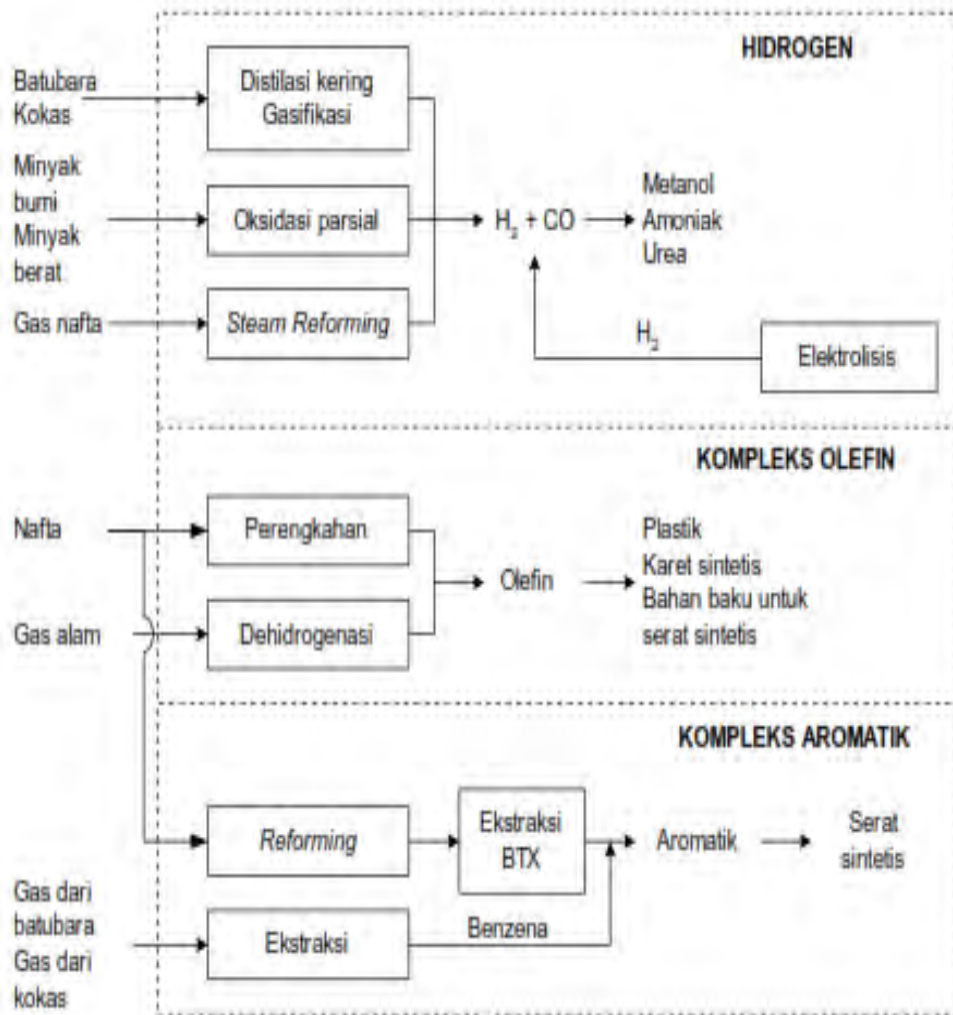
Gambar 16.3 Pohon Industri Petrokimia Hilir Methane

c) Pohon Industri Hilir Olefin

Gambar 16.4 Pohon Industri Petrokimia Hilir Olefin

d) Pohon Industri Petrokimia hilir Aromatik

Gambar 16.5 Pohon Industri Petrokimia Hilir Aromatik

e) Pohon Industri Petrokimia Berbasis Biomassa

Gambar 16.6 Pohon Industri Petrokimia Berbasis Biomassa

f) Pohon Industri Petrokimia Berbasis Batubara

Gambar 16.7 Pohon Industri Petrokimia Berbasis Batubara

3. Bahan Baku Petrokimia

a. Tujuan Kegiatan Pemelajaran

Setelah mempelajari kegiatan belajar 3 diharapkan siswa dapat :

- Menyebutkan klasifikasi bahan baku petrokimia
- Menjelaskan bahan baku petrokimia dari *refinery gas*
- Menjelaskan bahan baku petrokimia dari *natural gas*
- Menjelaskan bahan baku petrokimia dari *liquid hydrocarbon*

b. Uraian Materi

i) Klasifikasi Bahan Baku Petrokimia

Indonesia memiliki sumber daya alam berupa minyak bumi, gas alam, batubara dan biomassa yang realatif besar dan semua sumberdaya tersebut dapat dimanfaatkan dalam mendorong perkembangan industri petrokimia. Namun demikian, industri petrokimia masih menghadapi permasalahan terkait dengan kurangnya dukungan kebijakan untuk pemanfaatan sumber daya minyak bumi, gas alam dan batubara lokal sebagai bahan baku industri petrokimia nasional. Sebagai contoh, tersedianya sumber bahan baku naphta, *condensate* dan gas bumi saat ini lebih banyak ditujukan untuk orientasi ekspor, sementara batubara dan biomassa belum diarahkan pada pengembangan lanjutan sehingga tetap diekspor dalam bentuk raw material yang minim nilai tambahnya.

Bahan baku dasar untuk pembuatan bahan petrokimia adalah gas alam, refinery gas dan fraksi hidrokarbon cair. Disamping itu ada sedikit wax. Dari bahan baku dasar diturunkan bahan baku sekunder. Bahan baku sekunder dan turunannya dapat dikelompokkan sebagai berikut:

(1). Acetylene:

Berasal dari *cracking* atau *partial oxidation* apakah dari metana dari gas alam atau parafin-parafin panjang.

(2). Metan:

Gas ini merupakan unsur utama didalam gas alam.

(3). Parafin panjang:

Etan, propan dan butan dipisahkan dari refinery gas atau gas alam. Bahan baku lain dalam katagori ini adalah parafinik naphtha dan n-parafin dari berbagai rantai karbon panjang.

(4). Ethylene:

Adanya sangat terbatas dalam *refinery gas*, dan gas ini dihasilkan dari perengkahan etana, propana, butana atau hidrokarbon cair.

(5). Propylene:

Diperoleh dari *refinery gas* atau *thermal cracking* propana dan hidrokarbon cair.

(6). Hidrokarbon C_4:

Diperoleh dari *refinery gas* atau *thermal cracking* hidrokarbon cair.

(7). Olefin panjang:

Dari wax cracking, dehidrogenasi n-parafin atau penggabungan ethylen.

ii) *Refinery Gas*

Refinery gas mulai dari hidrogen sampai dengan hidrokarbon dengan empat atom karbon sesungguhnya terdiri dari hidrogen, olefin dan parafin (olefin berupa ethylene sampai butylene dan parafin berupa metana sampai propana). Disamping gas-gas tersebut juga ada sedikit gas lain seperti acetylene sampai butadiene dan impurities

seperti hidrogen sulfida dan nitrogen. Refinery gas biasanya digunakan untuk pembuatan bahan petrokimia dan sekarang mutlak dari proses thermal cracking.

Beberapa proses yang meliputi *thermal cracking* seperti *cooking, viscosity breaking* banyak dilakukan dalam proses pengolahan minyak. Sekarang ada tiga sumber utama *refinery gas* yaitu proses *crude oil distillation*, *catalytic cracking*, *catalytic reforming* dan *hydrocracking*. Distilasi crude oil menghasilkan fraksi yang *volatile* berupa gas-gas parafinik. metana, etana, propana dan butana merupakan unsur utama dari fraksi gas tersebut. Komposisi gas yang dihasilkan crude oil yang satu dengan crude oil lainnya bervariasi dan berbeda. *Catalytic cracking* telah berkembang dan menggantikan *thermal cracking*, karena itu akan memberikan produk-produk yang lebih bernilai terutama *gasoline* bermutu tinggi.

Hydrocracking adalah *cracking* yang dilakukan dalam suatu lingkungan pereduksian yang kuat. Dalam hal ini menunjukkan suatu alternatif pada *catalytic cracking* dalam meningkatkan hasil gasoline. Disini katalis berfungsi ganda yaitu melakukan hidrogenasi dan dehidrogenasi. Biasanya katalis yang dipakai adalah jenis *zeolite* yang dikarbonasikan dengan metal atau oksida metal, metal-metal tersebut adalah cobalt, molibdenum, nickel, palladium, vanadium, platinum atau kombinasi dua atau lebih darinya.

Catalytic reforming adalah proses yang dirancang untuk memperbaiki mutu *gasoline* dari *heavy gasoline* termasuk naphtha. Katalis yang digunakan adalah bimetallic yang umumnya dari platinum dan rhenium pada alumina. Katalis akan menghantarkan reaksi pada tekanan rendah dan lebih cepat. Reaksi utamanya adalah isomerisasi dan dehidrogenasi naphtha menjadi aromatik.

Jenis reaksi yang kedua yang cukup penting adalah siklisasi parafin yang juga menghasilkan aromatik. Reaksi akan lebih cepat pada suhu yang lebih tinggi, dan bimetallic akan menaikkan hasil aromatik dari parafin. Secara keseluruhan proses ini akan menaikkan mutu gasoline yang diukur dengan *anti-knock rating.*

Hasil-hasil dari catalytic reforming yang berupa gas dengan bahan baku naphtha adalah sekitar 15 % berat dengan perincian sebagai berikut:

hidrogen	: 2,3 %	propan	: 3,8 %
metan	: 1,5 %	butan	: 5,3 %
etan	: 2,1 %		

iii) *Natural Gas*

Gas alam adalah suatu campuran hidrokarbon mulai dari metan sampai C_7 atau yang lebih tinggi lagi. Disamping unsur-unsur yang disebutkan tadi, gas alam juga mengandung sekitar 45 % gas-gas impurities seperti H_2S dan CO_2. Didalam proses pengolahan gas alam ditujukan untuk menghasilkan gas yang hanya terdiri dari metan dan etan saja, dimana gas ini di negara-negara yang bersuhu dingin digunakan sebagai pemanas. Di negara-negara maju gas alam juga digunakan sebagai bahan baku untuk pembuatan gas sintesa.

Senyawa-senyawa gas alam yang lebih berat dari metan juga sangat baik untuk bahan baku petrokimia. Etan adalah yang paling disukai yaitu untuk pembuatan ethylene. Propana dan butana merupakan campuran yang dikenal sebagai LPG, dan dapat juga direngkah menjadi olefin. Disamping itu butana juga dapat di-dehidrogenasi menjadi butadiene.

Fraksi cair yang telah dipisahkan dari gas campurannya dikenal sebagai *natural gasoline*, yang mana mempunyai angka oktan rendah dan oleh karena itu ia hanya digunakan untuk memperbaiki tekanan uap *gasoline*. Bisa juga fraksi cair ini dicampur dengan crude oil untuk diolah lebih lanjut. Gas alam terutama metana banyak juga yang digunakan untuk membuat gas *acetylene*.

iv) *Liquid Hydrocarbon*

Hidrokarbon cair yang sering digunakan sebagai bahan baku adalah mulai naphtha sampai gasoil, tetapi lebih disukai *light naphtha*, dan untuk memperolehnya dapat dilakukan dengan proses cracking. Produk yang dihasilkan dari bahan baku ini diantaranya adalah ethylen, propylen, butadiene, butylene dan benzene.

Bahan baku diuapkan dengan dipanaskan secara cepat dan diikuti dengan steam hingga mencapai suhu cracking. Pemanasan pada suhu tinggi dalam waktu singgah yang singkat dapat menghindari terbentuknya coke didalam furnace. Suhu cracking untuk naphtha sekitar 850 - 900 ^{o}C. Steam yang diinjeksikan 0,5 kg per kg hidrokarbon. Jika bahan bakunya berupa hidrokarbon cair yang lebih berat dari naphtha maka suhunya diturunkan hingga 810 - 820 ^{o}C tetapi jumlah steam yang digunakan ditambah hingga perbandingan 1 kg steam per 1 kg hidrokarbon.

4. Gas Synthetis

a. Tujuan Kegiatan Pemelajaran

Setelah mempelajari kegiatan belajar 4 diharapkan siswa dapat :

- Menjelaskan proses *partial oxydation*
- Menjelaskan proses *steam reforming*
- Menjelaskan proses pembuatan ammonia.
- Menjelaskan proses pembuatan methanol
- Menjelaskan proses pembuatan urea

b. Uraian Materi

Gasifikasi hidrokarbon sebagaimana yang akan dibahas di sini dinyatakan sebagai proses oksidasi hidrokarbon pada suhu tertentu yang tujuan utamanya untuk menghasilkan gas hidrogen (H_2) dan karbon monoksida (CO). Oksigen yang digunakan untuk oksidasi dapat berupa oksigen konsentrat, udara ataupun dalam bentuk steam.

Hasil reaksi terdiri dari hidrogen, karbon monoksida, steam dan karbon dioksida dengan perbandingan tertentu serta hidrokarbon ringan yang tidak bereaksi. Disamping itu juga ada beberapa kontaminan yang berasal dari feed seperti sulfur dan yang berasal dari oksigen berupa nitrogen dan argon.

Perbandingan antara hidrogen dan karbon monoksida dalam produk akhir dapat diatur dengan mengatur kondisi operasi proses gas shift, dimana karbon monoksida direaksikan lebih lanjut dengan steam yang menghasilkan hidrogen dan karbon dioksida yang kemudian karbon dioksida dapat dipisahkan pada proses berikutnya. Dengan cara ini campuran hidrogen dan karbon monoksida dengan perbandingan 50 : 50 dapat dihasilkan. Campuran gas hidrogen dan karbon monoksida (di dalam industri petrokimia sering disebut sebagai *gas synthesis*) banyak dibuat dalam berbagai perbandingan. Lebih dari 60 % gas synthesis secara komersial digunakan untuk membuat ammonia, methanol dan oxochemical.

Ada dua metoda utama yang dapat digunakan untuk memproduksi gas synthesis yaitu *partial oxidation* dan *steam reforming* yang feed-nya dapat berupa gas atau cairan hidrokarbon.

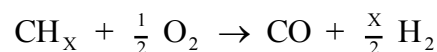
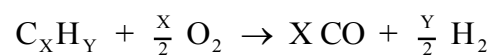
i) *Partial Oxidation*

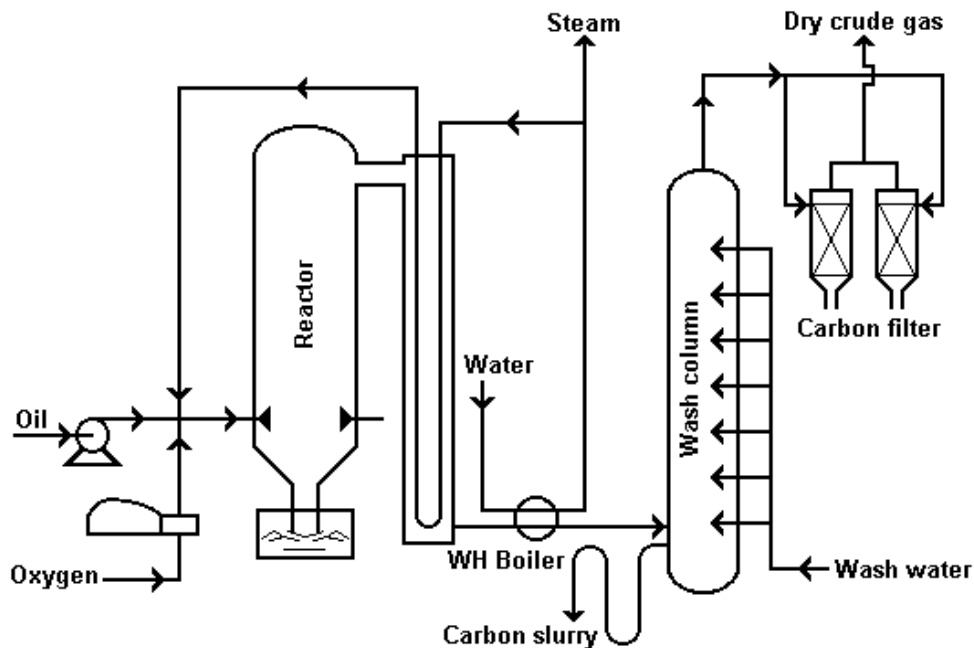
Dalam pembuatan *gas synthetis* dengan metode *partial oxidation* dilakukan dengan cara mengoksidasikan hidrokarbon dengan oksigen. Reaksi yang terjadi adalah eksotermis dan panas yang dihasilkan digunakan untuk menaikkan suhu reaktan yang akan memasuki reaktor.

Reaksi yang dikehendaki adalah seperti berikut:

$$CH_X + \tfrac{1}{2} O_2 \rightarrow CO + \tfrac{X}{2} H_2$$

atau

$$C_X H_Y + \tfrac{X}{2} O_2 \rightarrow X\,CO + \tfrac{Y}{2} H_2$$

Oksigen yang digunakan dapat diencerkan dengan nitrogen (udara) atau steam dengan tujuan untuk mengendalikan suhu penyalaan dan komposisi produk.

Reaksi oksidasi pertama kali terjadi pada bagian inlet reaktor dan menghasilkan produk utama CO dan H_2 bersama-sama dengan produk intermediate seperti H_2O dan senyawa-senyawa tak jenuh. Jika kekurangan steam dalam campuran reaksi maka akan menimbulkan senyawa hidrokarbon tak jenuh yang sifatnya tidak stabil dan mudah sekali berpolimerisasi. Produk lain adalah berupa partikel karbon yang mempunyai ukuran partikel sekitar 0,1 μ. Jika bahan bakunya berupa gas alam, umumnya tidak menghasilkan karbon yang berarti.

Gambar 16.8 Gas Synthesis (Partial Oxidation)

Montecatini, Texaco, dan Shell telah berhasil dalam mengembangkan peralatan gasifikasi komersial untuk membuat gas synthesis dari produk minyak dan gas bumi dengan cara *partial oxidation*. Gambar 2.8 menunjukkan skema proses *partial oxidation*. Reaksi antara minyak, oksigen dan moderator (steam atau karbon dioksida) pada suhu

penyalaan anatara 1300 - 1500 ^{o}C dengan tekanan atmosfer sampai 30 atm. Besarnya panas yang dihasilkan dari penyalaan sekitar 20 % dari nilai kalori feed stock-nya.

Kebanyakan sulfur yang terkandung di dalam *feed stock* akan terkonversi menjadi hidrogen sulfida (H_2S), oleh karena itu diperlukan fasilitas untuk menghilangkan H_2S (H_2S removal plant). Ada perbedaan mencolok antara peralatan yang dikembangkan oleh Montecatini, Texaco dan Shell, yaitu pada tahap gasifikasi, heat recovery, dan carbon removal. Kekhasan proses Montecatini adalah pada tekanan operasinya yaitu dengan menggunakan tekanan atmosfer. Untuk *feed stock* yang berupa minyak berat memerlukan steam atomizing dalam proses penyalaannya. Agar di dalam tube-type waste heat boiler yang memanfaatkan panas reaksi oksidasi tidak berbentuk carbon deposit yang berlebihan maka di dalam boiler tube harus dilengkapi peralatan khusus untuk menangkap karbon. Karbon ditangkap di dalam sebuah subsequent water wash. Dalam kebanyakan palnt karabon dalam water slurry dipisahkan melalui settling pond.

Texaco pertama kali mengembangkan proses dengan basis gas alam sebagai feed stock, karena feed stock-nya berupa gas maka karbonnya sangat rendah, sehingga dalam tahap carbon removal dan heat recovery dapat digabung dalam sebuah direct quench yang dilakukan di bagian bawah reaktor. Dengan cara yang sama telah diterapkan pula untuk feed stock berupa minyak. Sebuah carbon filter tetap diperlukan untuk menurunkan kandungan karbon digunakan gas hingga di bawah 5 mg/m^3. Tekanan gas bervariasi antara 20 - 30 atm. Jika feed stock-nya berupa minyak maka harus diuapkan sebelum diumpankan ke dalam *gasification combustor*. Di dalam beberapa plant ada yang menggunakan filter untuk menangkap karbon dari slurry, dan dengan cara ini di dalam carbon cake masih mengandung sekitar 80 % air. Di dalam hal tertentu seperti sulitnya pemasaran karbon, maka karbon yang terbentuk dapat dikembalikan langsung ke reaktor bersama-sama feed stock.

Shell process telah dikembangkan oleh organisasi penelitian yang dimiliki oleh Shell di Eropa setelah perang dunia. Peralatan khusus yang dikembangkan adalah untuk

mengatasi persoalan pembentukan residual carbon agar gas yang dihasilkan betul-betul bersih. Tekanan kerjanya bervariasi antara 20 - 40 atm.

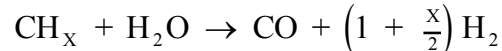
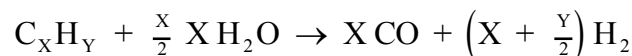
Waste heat boiler yang dilengkapi dengan *flexible helical coil* dimaksudkan untuk menghindari terbentuknya deposit karbon dan debu di dalam tube, dengan cara ini overall thermal efisiensinya dapat mencapai 93 - 95 %. Untuk feed stock yang berupa minyak dilengkapi dengan steam atimizing, sedangkan untuk feed stock yang berupa gas dilengkapi dengan jet-type fuel gun. Setelah heat recovery dilakukan, gas diberikan dari kandungan karbonnya dengan menggunakan wash water.

ii) Steam Reforming

Dalam pembuatan gas synthesis dengan cara steam reforming dilakukan dengan cara mengoksidasikan hidrokarbon dengan steam. Reaksi yang terjadi adalah indotermis, dengan demikian diperlukan panas untuk berlangsungnya reaksi oksidasi. Reaksi yang dikehendaki adalah sebagai berikut:

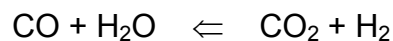
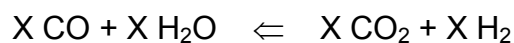
$$CH_X + H_2O \rightarrow CO + \left(1 + \frac{X}{2}\right) H_2$$

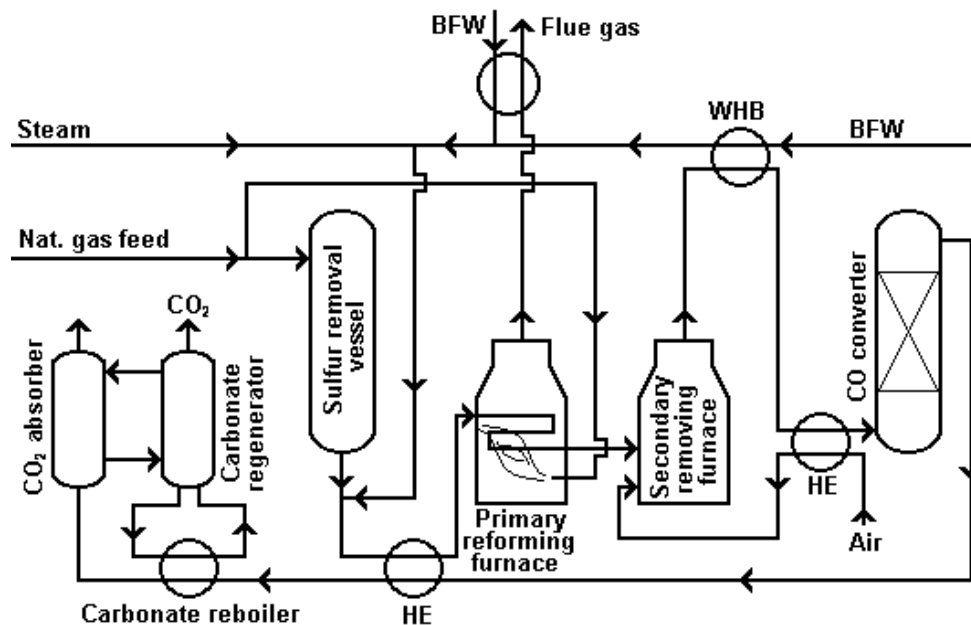
atau

$$C_XH_Y + \frac{X}{2}\, X\, H_2O \rightarrow X\, CO + \left(X + \frac{Y}{2}\right) H_2$$

Dengan steam yang berlebihan dapat digunakan untuk mengendalikan jumlah CO, yaitu mengkonversikan CO menjadi CO_2, dan reaksinya eksotermisa seperti berikut:

$$CO + H_2O \quad \Leftarrow \quad CO_2 + H_2$$

atau

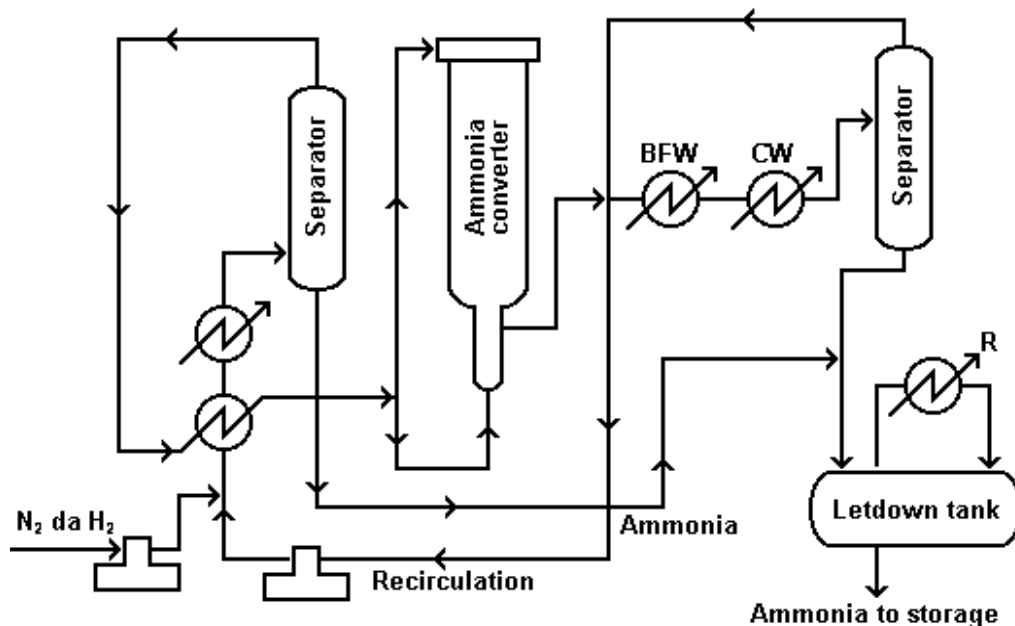
$$X\, CO + X\, H_2O \quad \Leftarrow \quad X\, CO_2 + X\, H_2$$

Gambar (5-2) menunjukkan skema proses steam-methane reforming yang menggunakan methane sebagai feed stock-nya.

Steam-methane reformer terdiri dari sebuah primary reformer yang mana methane dan steam bereaksi dengan bantuan katalis nickel yang berada di dalam sejumlah tube yang dipanasi dari luar. Proses berlangsung pada suhu sekitar 1400 ^{o}F dan tidak semua methane bereaksi sehingga dalam gas yang dihasilkan masih mengandung sekitar 10 % methane. Untuk kesempurnaan reaksi pemanasan diberikan pada sebuah *secondary reformer* yang mana perlu juga ditambahkan udara untuk mengoksidasi sisa methane dengan diikuti naiknya suhu. Dengan cara ini kandungan methane dapat ditekan hingga mencapai 0,3 % vol.

Gambar 16.9 Gas Synthetis (Steam Reforming Process)

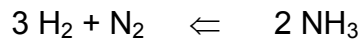
Tekanan operasi untuk proses ini berkisar antara 20 - 30 atm. Steam/gas ratio yang tinggi diperlukan untuk mencegah kurang efektifnya katalis. Biasanya steam/gas ratio dibuat antara 2 dan 4. Steam tersebut berfungsi untuk mengkonversikan karbon yang terbentuk menjadi karbon monoksida.

Dewasa ini telah banyak dikembangkan proses steam reforming dengan feed stock-nya berupa naphtha (*steam-naphta reforming*). Beberapa perusahaan yang telah mengembangkannya diantaranya adalah ICI di UK dan Chemical Construction Co di USA yang kondisinya hampir sama dengan steam-methane reforming process. Naphtha sebelum digunakan dibersihkan dahulu dari kandungan sulfur hingga mencapai maksimum 2 ppm dan selanjutnya diuapkan di dalam preheater. Setelah itu tahap selanjutnya seperti yang dilakukan pada steam-methane reforming process, yakni hidrokarbon bereaksi dengan steam di dalam reaktor. Katalis pada primary reforming sebagaimana yang dikembangkan oleh ICI berupa nickel-bearing dalam bentuk tube dengan panjang 0,625 inchi dan diameternya sama seperti diameter dalam tube yang digunakan. Lebih dari 50 % gas synthesis digunakan untuk membuat ammonia dan methanol.

iii) Ammonia

Ammonia dapat diproduksi secara besar-besaran dari hidrogen dan nitrogen.

Gambar 16.10 Ammonia Synthetis

Hidrogen dan nitrogen bereaksi pada tekanan tertentu dalam katalis besi membentuk ammonia dengan reaksi seperti berikut:

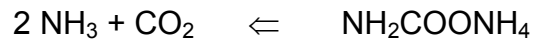
$$3\ H_2 + N_2 \Leftarrow 2\ NH_3$$

Reaksinya adalah exothermis, suhu didalam reaktor dikontrol dengan memasukkan feed yang dingin sebelum memasuki catalyst bed. Salah satu tipe proses ammonia synthesis dapat dijelaskan sebagaimana yang ditunjukkan dalam gambar (5-3).

Feed dan recycle gas didinginkan dan dikirim ke Secondary Separator, dimana ammonia yang terkandung didalam recycle mengembun. Suhu Pendinginan merupakan fungsi dari tekanan operasi, suhu 32 ^{o}F adalah umumnya untuk tekanan 4000 - 5000 psi sedangkan antara suhu 0 ^{o}F - 20 ^{o}F adalah untuk tekanan yang jauh lebih rendah. Gas dari separator dimasukkan kedalam converter. Keluar dari converter (reaktor) dengan kandungan 14 - 18 persen ammonia didinginkan dan kemudian dikirim ke separator. Gas dari separator dikembalikan lagi ke aliran feed (sebagai recycle) dan cairannya masuk ke letdown tank dan disini disempurnakan kondensasinya baru kemudian dikirim ke suatu sistem absorpsi ammonia.

Dewasa ini ammonia banyak digunakan sebagai bahan pembuatan pupuk dengan mencampurkannya dengan phosphor dan kalium. Fungsi utama phosphor dan kalium adalah untuk mendorong synthesis gula dan tepung sebagaimana yang dibutuhkan oleh manusia. Nitrogen dibutuhkan untuk mendorong pertumbuhan dan pembentukan daun, buah dan protein. Penilaian pupuk biasanya dilihat dari perbandingan kandungan N, P_2O_5 dan K_2O. Pada umumnya pupuk nitrogen mempunyai kandungan unsur tersebut dengan perbandingan 5 : 4 : 3. Pupuk ini biasanya diproduksi dalam bentuk butiran atau serbuk.

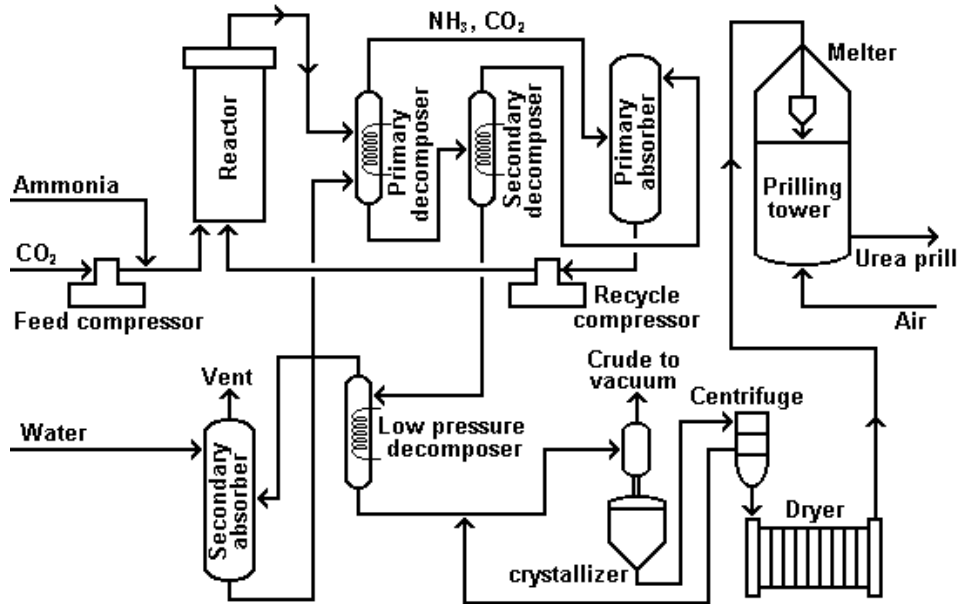
iv) U r e a

Urea merupakan salah satu jenis pupuk nitrogen yang diproduksi dengan menggabungkannya dengan CO_2. Reaksi pembentukan urea terjadi pada dua langkah, langkah pertama ammonia bereaksi dengan CO_2 pada tekanan tinggi membentuk ammonium carbamat.

$$2\ NH_3 + CO_2 \quad \Leftarrow \quad NH_2COONH_4$$

Langkah kedua adalah dekomposisi ammonium carbamat dengan panas yang cukup akan membentuk urea.

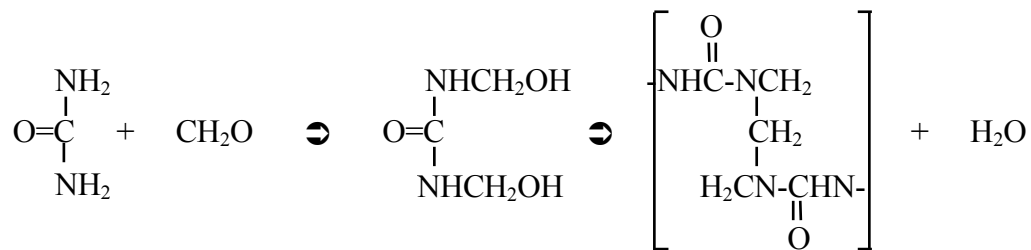
$$NH_2COONH_4 \quad \Leftarrow \quad NH_2CONH_2 + H_2O$$

Gambar 2.11 menunjukkan skema proses pembentukan urea dengan tipe total recycle. Ammonia, CO_2 dan larutan recycle diumpankan kedalam reaktor pada tekanan sekitar 3500 psi dan suhu sekitar 400 ^oF. Ammonia yang diumpankan jumlahnya dibuat berlebihan dengan tujuan agar konversinya lebih sempurna dan disamping itu untuk menghindari korosi. Panas absorpsi NH_3 dan CO_2 didalam air digunakan untuk menguraikan carbamat. Air yang terbentuk dari hasil reaksi dipisahkan dengan mengkristalkan atau menguapkan.

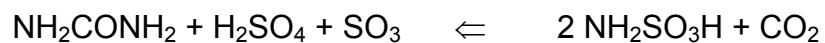
Urea tidak hanya digunakan sebagai pupuk, tetapi dapat digunakan sebagai bahan baku dalam pembuatan produk-produk kimia seperti urea formaldehyde resin, sulfamic acid, melamine dan lain sebagainya.

Gambar 16.11 Urea (total recycle)

(a). Urea formaldehyde resine

Urea formaldehyde resine banyak digunakan dalam pabrik plywood. Urea bereaksi dengan formaldehyde membentuk dimethylol-urea yang selanjutnya akan berpolimerisasi sebagaimana reaksi berikut:

$$\begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ O{=}C \\ | \\ NH_2 \end{array} + CH_2O \rightarrow \begin{array}{c} NHCH_2OH \\ | \\ O{=}C \\ | \\ NHCH_2OH \end{array} \rightarrow \left[\begin{array}{c} O \\ \| \\ -NHC{-}NCH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ H_2CN{-}CHN- \\ \| \\ O \end{array} \right] + H_2O$$

(b). Sulfamic acid

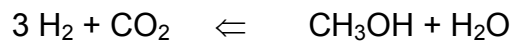
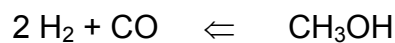
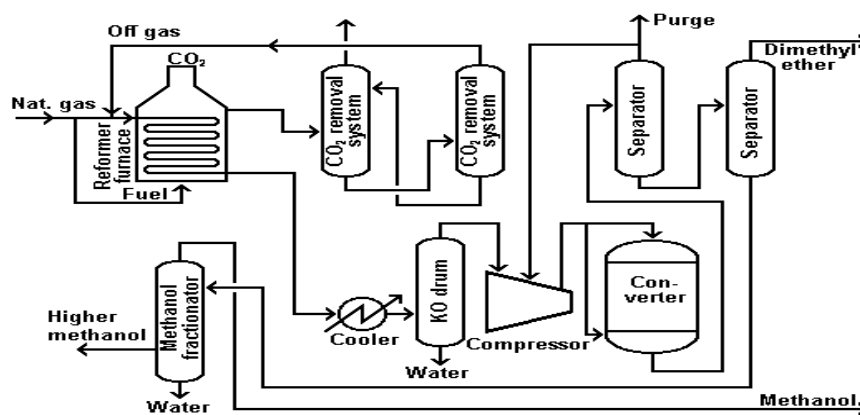
Sulfamic acid dibuat dengan mereaksikan oleum pada urea seperti berikut:

$$NH_2CONH_2 + H_2SO_4 + SO_3 \Leftarrow 2\ NH_2SO_3H + CO_2$$

Garam ammonium atau amin dari sulfamic acid dapat digunakan sebagai bahan tahan api untuk kertas dan serat synthesis. Garam ini juga dapat digunakan sebagai bahan pembersih.

v) Methanol

Methanol dihasilkan dengan reaksi exothermis antara hidrogen dan karbon monoksida pada katalis tembaga atau Cr-Zn pada tekanan 4000 dan 6500 psig, dan suhu 750 ^{o}F.

$$2\ H_2 + CO \Leftarrow CH_3OH$$

$$3\ H_2 + CO_2 \Leftarrow CH_3OH + H_2O$$

Dalam gambar 2.12, feed yang berupa gas ditekan sampai tekanan synthesis dan memasuki reaktor. Effluent dikondensasikan dan dikirim ke separator, gas yang tidak bereaksi dipisahkan dan dikembalikan lagi ke reaktor. Uap dari separator ditekan oleh kompressor dan kondensatnya berupa crude methanol menuju ke sistem fraksinasi dimana gas ringan (2 - 3 %, terutama methane dan dimethyl ether) pertama kali yang dipisahkan dan digunakan sebagai bahan bakar. Sedangkan yang berupa cairan dipisahkan lagi didalam methanol fractionator untuk mendapatkan methanol murni. Methanol banyak digunakan sebagai bahan baku dalam pembuatan formaldehyde, methyl ester, solvent dan bahan kimia lain.

Gambar 16.12 Methanol Plant

5. Olefin Plant

a. Tujuan Kegiatan Pemelajaran

Setelah mempelajari kegiatan belajar 5 diharapkan siswa dapat :

- Menjelaskan proses pemisahan olefin
- Menjelaskan proses pembuatan produk olefin plant

b. Uraian Materi

i) Proses Pemisahan Olefin

Didalam campuran gas yang dihasilkan dari perengkahan untuk mendapatkan olefin biasanya terdiri dari olefin, hidrogen dan parafin (*methane sampai butane*). Butadiene yang terbentuk tidak diperhitungkan secara individu tetapi bersama sama dengan C4 lain yang disebut C4+.

Jumlah dan komposisi gas dari hasil perengkahan sangat bervariasi dan hal ini tergantung dari jenis feedstocknya serta metoda yang digunakan. Salah satu contoh komposisi gas dari hasil perengkahan dari berbagai macam feedstock ditunjukkan dalam tabel (3-7).

Tabel 16.7 Komposisi Gas dari Cracker Tertentu

KOMPONEN	% VOLUME		
	C_2H_6	C_3H_8	GASOIL
H_2	36,7	16,1	13,2
CH_4	3,7	30,8	28,5
C_2H_2	0,2	0,3	-
C_2H_4	30,9	24,0	26,9
C_2H_6	37,1	3,9	7,9
C_3H_6	0,8	11,1	14,0
C_3H_8	0,6	11,3	1,2
C_4^+	-	2,5	8,3

Untuk memisahkan olefin dari campuran tersebut umumnya dapat dilakukan dengan cara fractional distillation, fractional absorption/stripping atau adsorption/desorption. Cara yang kedua dan yang ketiga hampir tidak pernah dipakai secara sendirian untuk menghasilkan ethylene atau propylene murni.

Fractional distillation adalah suatu metode yang paling populer khususnya untuk memisahkan komponen komponen yang lebih ringan dari ethylene dari ethylene dan komponen komponen yang lebih berat.

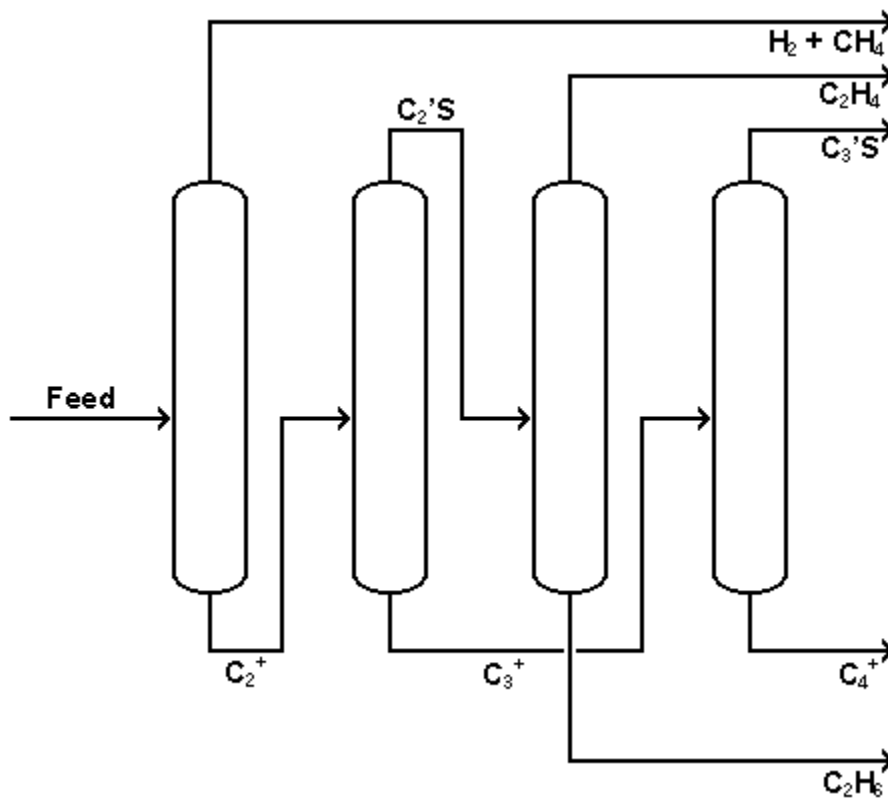
a) Distilasi bersuhu Rendah

Olefin murni dapat dipisahkan dari campuran gas rengkahan dengan menggunakan sejumlah kolom distilasi yang tersusun secara seri setelah melalui preliminary treatment untuk menghilangkan impuritis. Gambar 2.13 menunjukkan prinsip prinsip pemisahan gas dengan cara fractional distillation.

Sebelumnya gas dicairkan sebagian kemudian dimasukkan ke dalam kolom distilasi pertama dan dari kolom ini hasil puncaknya berupa campuran gas hidrogen dan methane. Hasil bottom yang terdiri dari ethylene dan komponen komponen yang mempunyai titik didih lebih tinggi dipisahkan di dalam kolom kedua. Hasil puncak kolom kedua berupa ethylene dan ethane dipisahkan di dalam kolom ketiga dimana ethylene sebagai hasil puncak dan ethane sebagai hasil bottom.

Produk dari bottom kolom kedua berupa campuran propylene, propane dan hidrokarbon yang lebih berat (C4+) dipisahkan di dalam kolom keempat. Dari puncak kolom ke empat dihasilkan propylene dan propane sedangkan dari bottomnya dihasilkan C4+.

Dalam penggunaan yang lain, produk C3 selanjutnya dapat digunakan sebagai feedstock dalam pembuatan isopropanol atau propylene tetramer. Khususnya propylene yang telah dimurnikan banyak digunakan sebagai bahan baku dalam pembuatan polypropylene. C4+ yang dihasilkan selanjutnya digunakan apakah sebagai intermediate product atau disirkulasikan ke cracker bersama sama dengan ethane.

Untuk mendapatkan C4 murni harus ada satu kolom lagi untuk memisahkan C4 dari hidrokarbon lainnya yang lebih berat seperti pentane, hexane, benzene dan toluene.

Gambar 16.13 Distilasi untuk Pemisahan Gas Rengkahan

Sebagai gambaran karakteristik proses tersebut adalah bahwa karena rendahnya temperatur kritis methane dan hidrokarbon C2, maka paling tidak untuk memisahkannya harus dilakukan pada kondisi suhu dibawah suhu atmosfer. Sedangkan untuk memisahkan C3 dan hidrokarbon yang lebih berat dapat dilakukan dengan cara konvensional yaitu dengan menggunakan water cooled reflux condenser dan steam heated reboiler. Tekanan di dalam kolom dijaga pada tekanan diatas tekanan uap produk puncak. Kolom yang digunakan untuk memisahkan ethylene atau ethane atau suatu campuran dari dua macam produk puncak maka diperlukan refrigerated reflux condenser pada tekanan operasi.

Sebagai refrigerant yang digunakan untuk keperluan ini umumnya menggunakan ammonia, propane, atau propylene yang dapat menjaga suhu sekitar 0 sampai 40 oC.

Tetapi untuk plant yang membutuhkan suhu lebih rendah lagi dapat menggunakan ethane atau ethylene sebagai refrigerantnya.

b) Persoalan Tekanan Operasi

Suhu interval yang mana suatu komponen atau kelompok komponen komponen mengembun dari suatu campuran gas akan naik sebagaimana naiknya tekanan. Demikian juga suhu puncak kolom distilasi akan cenderung naik dengan naiknya tekanan operasi.

Sebagaimana gas yang akan memasuki gas separation plant dimana tekanannya masih rendah, untuk menaikkan tekanan gas tersebut diperlukan kompresor, oleh karena itu menimbulkan biaya kompresi yang tinggi. Namun sebaliknya, dengan tekanan operasi yang tinggi suhu operasi relatif tinggi dan dalam hal ini tidak memerlukan sistem refrigerasi sehingga tidak menimbulkan biaya untuk mengkompresi refrigerant. Dengan melihat dua sudut pandang ini, maka dasar pemilihan proses adalah menggunakan tekanan operasi tinggi atau rendah diperlukan perhitungan ekonomis, dan sudah barang tentu dipilih yang nilai ekonominya optimum.

c) Pendekatan Suhu Rendah

Pemisahan gas pada tekanan rendah harus menggunakan suhu rendah, hal ini didasarkan pada kebiasaan rekayasa sebelumnya. Metoda ini dapat menaikkan relative volatility, dengan bantuan refrigerasi dapat menurunkan suhu hingga dibawah suhu 100oC. Keuntungan cara ini dapat menjamin memberikan hasil ethylene yang besar jumlahnya dengan tingkat kemurnian yang tinggi. Naiknya konsumsi tenaga untuk menggerakkan kompresor refrigerasi sebanding dengan turunnya tenaga untuk mengkompresi feed gas yang harus dicapai sampai maksimum hanya 8   10 atm.

Pada plant tertentu, cracker gas ditekan hingga mencapai 10 atm di dalam kompresor torak dua tingkat kemudian dikeringkan dengan activated alumina dan didinginkan di dalam partial condenser yang tersusun secara seri pada suhu sekitar

110 oC. Pada kondisi tersebut sekitar 95 persen ethylene terkondensasi. Fase cair kemudian dipisahkan dari tail gas dan diumpankan ke dalam demethanizer yang beroperasi pada tekanan 7 atm dan mempunyai reflux condenser yang didinginkan oleh methane cair pada suhu 140 oC.

Berikutnya adalah kolom C2/C3 yang beroperasi pada tekanan 4 atm, didinginkan dengan refrigerant ethylene yang menguap pada tekanan yang sma. Refrigerant untuk ethylene ethane splitter yang besar adalah ethylene cair yang menguap pada tekanan atmosfer. Kolomnya sendiri bekerja pada tekanan hanya sedikit lebih tinggi dari tekanan 1 atm. Kolom yang menghasilkan campuran propane/propylene didinginkan dengan menguapkan cairan propane yang dilakukan dalam siklus tertutup. Tidak ada propylene murni dihasilkan dari plant tersebut dan terakhir kolom C4/C5 secara keseluruhan bekerja diatas suhu atmosfer. Reflux condenser dijaga suhunya sekitar 60 oC dengan menggunakan air pendingin biasa.

Refrigerating system terdiri dari tiga tingkat, tingkat pertama menggunakan ammonia sebagai refrigerantnya, tingkat kedua menggunakan ethylene dan tingkat ketiga menggunakan methane.

d) Demethanizer

Ketika campuran hidrogen dan hidrokarbon ringan didinginkan pada tekanan konstan, hal ini tidak akan mungkin mempengaruhi suatu pemisahan antara ethylene dan methane dengan kondensasi parsial, karena perbedaan titik didih yang besar maka relative volatility dari kedua komponen tersebut besar pula. Sebagaimana ethylene yang mengembun karena turunnya suhu, kemungkinan sejumlah methane juga mengembun, khususnya seperti tekanan parsial methane pada awalnya lebih tinggi dari ethylene. Oleh karena itu, jika pemisahan ethylene dan methane dilakukan dengan distilasi, maka suhu puncak kolom demethanizer harus sedikit lebih rendah dari titik didih ethylene pada tekanan puncak kolom, karena secara teoritis ethylene pada

kondisi tersebut tidak berbentuk uap. Suhu tertinggi yang dapat diijinkan pada puncak kolom demethanizer adalah 81°C yaitu suhu kritis methane.

Penguapan ethylene pada tekanan sedikit diatas atmosfer biasanya digunakan untuk mengembunkan reflux di dalam demethanizer. Dengan cara ini suhu puncak kolom dapat dipertahankan sekitar 95 oC, dan jika hidrogen telah dipisahkan dari feed gas sebelum memasuki kolom, maka selanjutnya dapat dioperasikan pada tekanan sekitar 30 atm tanpa kehilangan ethylene yang serius di puncak kolom. Jika hidrogen tidak dipisahkan dari feed gas, maka tekanan yang diperlukan sekitar 40 atm dan kehilangan ethylene yang terjadi di puncak kolom cukup berarti, apa lagi jika kandungan hidrogen dalam feed gas cukup tinggi.

Di sisi lain, suhu pada bottom kolom dimethanizer ditetapkan tidak hanya oleh titik didih ethylene pada tekanan operasi, tetapi juga oleh adanya hidrokarbon yang mempunyai titik didih lebih tinggi. Dengan tanpa melakukan sesuatu terhadap feed gas sebelum memasuki demethanizer, maka suhu bottom kolom akan berkisar suhu kamar. Jika hidrokarbon yang mempunyai titik didih lebih tinggi di dalam feed gas dipisahkan sebelum memasuki kolom methanizer, suhu bottom kolom demethanizer akan lebih rendah.

e) Pemisahan Acetylene

Jika dikehendaki menyediakan produk ethylene murni untuk bahan baku polyethylene, maka adanya acetylene dalam feed gas harus dipisahkan secara katalitik. Adanya acetylene tidak hanya karena dapat menimbulkan pengaruh pada proses polimerisasi, tetapi juga akan menimbulkan kesulitan dalam pemisahan antara ethane dan ethylene karena akan membentuk campuran azeotropik. Kandungan acetylene di dalam feed gas biasanya sekitar 0,1   1 persen volume dan untuk mengatasi hal ini biasanya injeksikan hidrogen agar membentuk ethylene. Operasi ini dilakukan pada suhu antara 60   200 oC sesuai dengan katalis yang digunakan.

f) C2 Splitter

Campuran yang meninggalkan puncak kolom C2/C3 yang sering dikenal "de ethanizer" mengandung sebagian besar dari ethylene, ethane, dan sedikit methane, propane dan propylene. Jika hidrogenasi tidak dilakukan sebelumnya maka akan mengandung juga sedikit acetylene. Selama kemurnian ethylene 98 99 persen, pada konsentrasi seperti ini ethylene dapat diproduksi untuk pembuatan ethylene oxide.

Untuk memisahkan ethylene dan ethane ada kesulitan yang berarti, karena relative volatility cukup besar sehingga reflux ratio yang diperlukan kecil, disamping itu tidak banyak membutuhkan tray dalam sebuah kolom. Reflux ratio dan jumlah tray yang dibutuhkan sangat tergantung pada ratio antara ethylene dan ethane di dalam feed serta tekanan operasi.

Pada tekanan rendah, dengan ratio antara ethylene dan ethane 1,2 membutuhkan 50 tray dalam sebuah kolom. Pada tekanan 1,5 atm reflux ratio yang dibutuhkan sekitar 3.

Jika ethylene digunakan sebagai monomer untuk pembuatan polyrthylene, maka kemurniannya harus 99,9 persen, dan untuk mencapai kemurnian seperti ini tidak mudah. Oleh karena itu pemurniannya harus dilakukan secara bertingkat.

g) Siklus Refrigerasi

Beberapa refrigerant yang umumnya digunakan untuk membantu ethylene atau propylene plant adalah ammonia, propane atau propylene sebagai tingkat pertama dan ethylene pada tingkat kedua (pada suhu yang lebih rendah). Propylene lebih disukai dari pada ammonia karena disamping tersedia cukup banyak juga karena titik didihnya lebih rendah dari ammonia.

Campuran propylene dan propane tidak direkomendasikan karena perbedaan konsentrasi pada berbagai bagian siklus dapat terjadi perubahan suhu yang tidak menentu. Pada beberapa plant yang menggunakan ammonia absorption unit telah digunakan untuk menggantikan siklus kompresi uap dan hal ini dapat diterapkan juga dalam high pressure plant.

Keekonomian unit seperti ini tergantung pada tersedianya steam tekanan rendah atau menengah yang murah. Untuk suhu penguapan yang dapat menurunkan hingga sekitar 30 °C, umumnya LP steam pada 40   50 psig dapat digunakan tetapi jika diperlukan untuk suhu yang lebih rendah lagi tekanan steam berkisar antara 80   90 psig. Refrigerasi pada suhu 35 °C memerlukan sekitar 1 ton steam jenuh pada 80 psig setiap juta Btu.

Untuk siklus kompresi dalam refrigerasi, khususnya pada kapasitas tinggi, kompresor centrifugal telah banyak digunakan untuk menggantikan kompresor reciprocating. Penggunaan motor listrik sebagai penggerak biasanya dihindari karena sulit pengaturan kecepatannya. Turbin gas atau turbin uap banyak digunakan sebgai penggeraknya karena lebih menguntungkan.

h) Produksi Propylene Murni

Dengan susunan kolom normal, fraksi C3 akan meninggalkan kolom C3/C4 (depropanizer) pada suhu ambient dan tekanan 10   15 atm sebagaimana campuran propane dan propylene mengandung sedikit ethylene, ethane dan hidrokarbon C4.

Untuk beberapa hal, khususnya jika perbandingan propylene/propane di dalam feed gas tinggi, campuran tersebut dapat digunakan sebagai feedstock untuk propylene conversion plant. Pemisahan propylene dan propane dengan distilasi cukup sulit karena titik didih kedua komponen tersebut sangat dekat. Pada tekanan 10 atm relative volatility sekitar 1,07. Oleh karena itu dalam prakteknya memerlukan reflux ratio yang sangat tinggi dan jumlah tray yang banyak.

ii) Produk Olefin

a) Polyethylene

Salah satu jenis polyethylene yang cukup populer adalah high-density polyethylene (HDPE) yang dikembangkan oleh *Hoechst* menggunakan metoda Suspension Polymerizaztion dan katalis Ziegler yang secara skematis ditunjukkan dalam gambar (5-

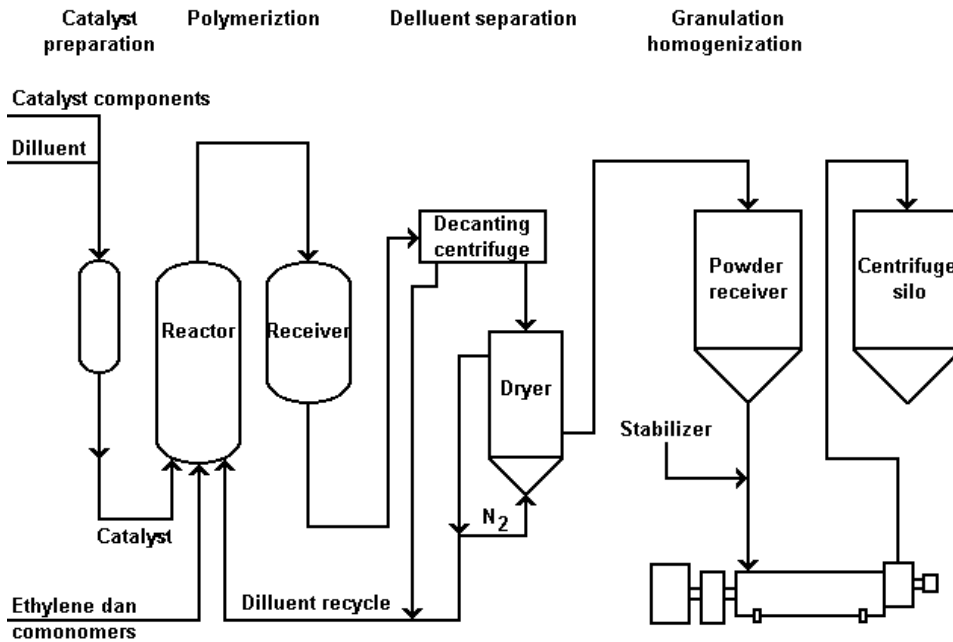
1). Pada prinsipnya proses yang dikembangkan oleh Hoechst ini terdiri dari tahapan-tahapan seperti berikut:

- Katalis yang telah dipersiapkan bersama-sama dengan campuran gas (yang terdiri dari ethylene, comonomer, dan hidrogen) dan recycle dilluent diumpankan ke dalam reaktor polimerisasi. Di dalam reaktor terjadi reaksi polimerisasi pada suhu sekitar 75 oC hingga 90 oC dan tekanan 70 sampai 145 psi (5 - 10 bar).
- Setelah polimerisasi, dilluent dipisahkan dari serbuk polimer oleh sebuah centrifuge dan kemudian dikembalikan lagi ke reaktor. Serbuk polimer yang telah terpisah kemudian dikeringkan dengan menggunakan nitrogen di dalam sebuah drying section dan selanjutnya diangkut ke sebuah pelletizing section.
- Selama pembentukan pellet dilakukan, ditambahkan juga beberapa bahan tambahan (additive) seperti stabilizer, carbon black, atau dyes sesuai dengan yang diinginkan.

1) Hoechst HDPE process

Hoechst HDPE Process pada dasarnya adalah pattent dari Hoechst sendiri dan keistimewaannya adalah menggunakan katalis titanium yang sangat tinggi keaktifannya, disamping itu prosesnya sendiri dengan metoda "suspension polymerization", (polimerisasi secara suspensi) sehingga dengan metoda seperti ini mampu mengkonverikan ethylene menjadi polyethylene hingga mencapai diatas 99 %. Serbuk polimer yang terbentuk langsung bercampur dengan dilluent dan membentuk suspensi, dengan cara ini akan memudahkan operasi untuk mengeluarkan polimer dari dalam reaktor.

Distribusi berat molekul dapat dikendalikan secara mudah dan dapat dipertahankan sesuai dengan yang diinginkan dengan cara memvariasikan sistem katalis. Variasi dan pengaturan berat molekul dilakukan dengan cara mengatur hidrogen, karena hidrogen dapat mengendalikan sistem katalis dalam batas-batas yang cukup luas. Densitas polimer dapat dikendalikan secara efektif dengan cara mengatur jumlah comonomer

yang memasuki reaktor, dengan selalu memperhatikan perbandingan antara ethylene dan comonomer yang diumpankan ke dalam reaktor maka densitas yang dikehendaki untuk memenuhi spesifikasi akan dapat dipenuhi. Dengan cara-cara seperti ini dapat digunakan untuk memproduksi tailor-made products.

Gambar 16.14 Skema Hoechst HDPE Plant

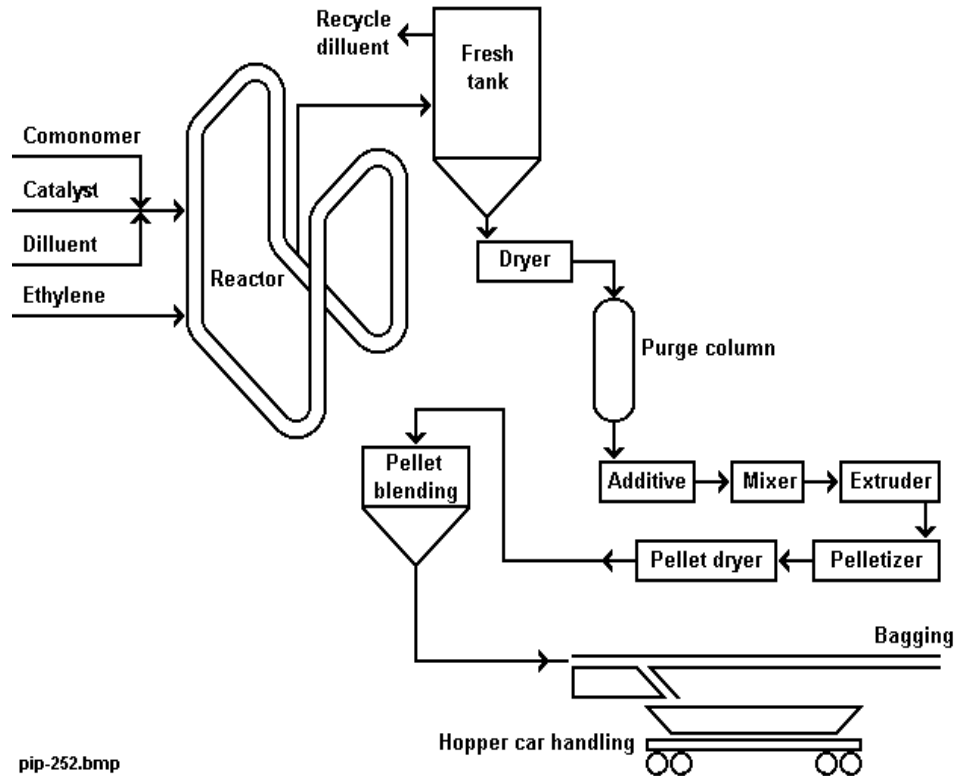
Hexane yang digunakan sebagai dilluent akan menjamin proses tetap dalam keadaan optimum. Dengan cara mensirkulasikan dilluent kembali ke reaktor setelah dipisahkan di dalam centrifuge, maka katalis yang belum dimanfaatkan dalam reaksi dapat dikembalikan lagi ke reaktor bersama-sama dengan dilluent tersebut.

Setiap peralatan yang digunakan dapat dibuat dari baja biasa karena katalis yang digunakan tidak mengandung resiko korosi, dengan demikian biaya investasinya lebih kecil karena harga peralatannya relatif murah.

2) Jenis proses yang lain

Phillips HDPE Process merupakan salah satu jenis proses pembuatan HDPE yang dikembangkan oleh Phillips dan banyak digunakan didunia (40 % dari seluruh plant yang ada di dunia).

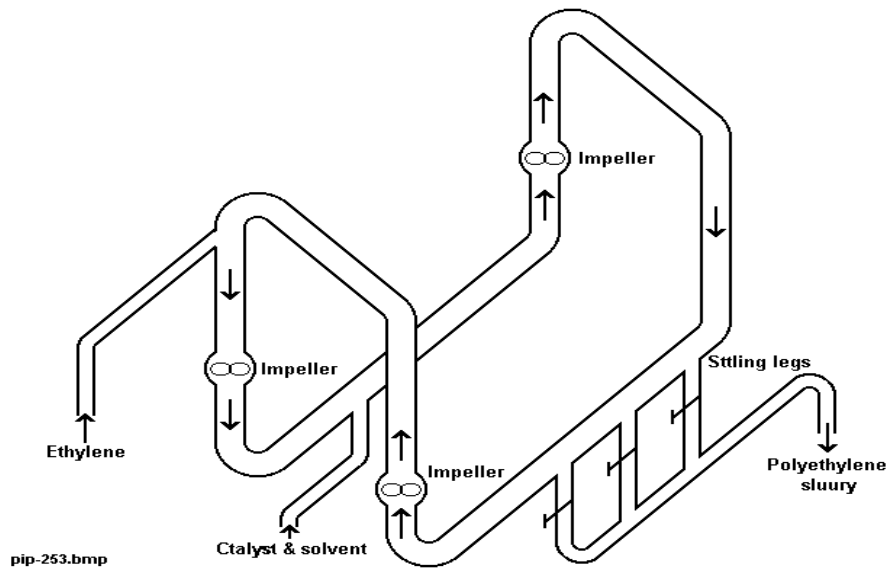
Melalui Phillips process dihasilkan produk yang disebut sebagai "Premium Resin" untuk keperluan blow molding, injection molding, extrusion sheet, film, cable coating, pipe, filament, dan rotational molding. Proses ini operasinya sederhana sebagaimana terlihat dalam gambar (5-2), yaitu terdiri dari bagian-bagian seperti feed preparation (yang sesungguhnya berupa pengeringan), polimerisasi (yang terjadi di dalam sebuah "Pipe-Loop Reactor" yang menggunakan katalis anorganik), flash drying, dan purging yang diikuti dengan pelletizing. Konversi ethylene yang dapat dicapat sekitar diatas 90 % per pass, kebanyakan proses ini menggunakan tekanan menengah dan menggunakan katalis berupa Cr_2O_2-alumina.

Peralatan yang unik seperti yang terlihat dalam gambar (5-3) yang disebut pipe-loop reactor memungkinkan reaksi dapat dikendalikan dengan mudah. Karena polimer yang terbentuk berupa partikel dan langsung terbawa oleh dilluent yang terus mengalir sebagai slurry, maka proses ini juga dikenal dengan istilah "Slurry atau Particle Form Process".

Gambar 16.15 Skema Phillips HDPE Plant

Dilluent yang digunakan untuk membawa partikel polimer yang terbentuk di dalam reaktor biasanya normal hexane, oleh karena itu campuran dapat dipompakan secara terus-menerus di dalam loop reactor selama proses polimerisasi berlangsung.

Karena residence time lebih lama, maka polimer yang dihasilkan berat molekulnya tinggi, dan disamping itu juga polimer yang dihasilkan mempunyai melting point yang tinggi. Feed (yang berupa campuran ethylene, dilluent, comonomer jika diperlukan, dan katalis) dipompakan ke dalam loop reactor secara terus-menerus disirkulasikan.

Selama sirkulasi terus berlangsung saat itu pula reaksi polimerisasi berlangsung, slurry (campuran HDPE dan dilluent) dalam aliran akan terperangkap dan terakumulasi di dalam vertical legs yang dipasang di bagian bawah loop reactor. Setelah dalam periode tertentu polimer yang tertampung di dalam vertical legs tersebut dikeluarkan untuk dimurnikan atau diproses lebih lanjut. Vertical leg yang terpasang di bagian

bawah loop reactor jumlahnya cukup banyak, sehingga dengan menggunakan valve yang ada dapat dioperasikan secara silih berganti.

Gambar 16.16 Pipe-Loop Reactor

Loop reactor terbuat dari pipa dengan diameter 10 - 20 inci, tinggi 50 feet dan panjang keseluruhan dapat mencapai 250 - 300 feet. Di dalam reaktor dapat menampung 600 cubic feed slurry, dan di dalam reaktor tersebut dipasang water jacket yang berfungsi untuk mengendalikan panas reaksi. Suhu reaksi di dalam reaktor dapat dijaga di bawah 100 oC, pada tekanan operasi yang dikehendaki. Proses ini sangat hemat energi, sehingga jika dibandingkan dengan metoda yang lain cara ini lebih ekonomis.

Selain proses yang dibahas sebelumnya, juga ada proses yang dikembangkan oleh beberapa perusahaan dengan menggunkan "gas phase process". Di dalam gas phase process tidak menggunakan solvent ataupun dilluent, ethylene bersama-sama dengan katalis yang sangat reaktif (chromium-based catalyst dengan silica sebagai support-nya) di umpankan ke dalam reaktor yang berupa kolom yang tinggi. Ethylene dan comonomer bereaksi di dalam reaktor dan polimer yang terbentuk jatuh ke bagian dasar reaktor yang kemudian dikeluarkan dari sini pula. Ehylene yang tidak bereaksi

melalui bagian puncak reaktor dikembalikan lagi bersama-sama umpan yang akan memasuki reaktor.

Dengan menggunakan proses seperti ini sudah barang tentu HDPE yang dihasilkan akan sangat mudah dibersihkan, karena hanya sisa ethylene saja yang harus dipisahkan dari polimer yang terbentuk. Untuk mengeluarkan polimer yang berupa tepung dari reaktor delakukan dengan bantuan gas nitrogen sebagai pembawanya.

Spesifikasi produk polyethylene untuk berbagai penggunaannya dapat dilihat dalam tabel berikut:

Tabel 16.8 Spesifikasi Produk Polimer untuk Injection Molding Grade (DIN Test Method)

Properties	Injection Molding Grade			
	11	12	13	14
MFI 190/5, g/10 min	52	28	23	12
Density (23 ^oC), g/cm^3	0,9565	0,9495	0,9570	0,9535
Yield stress (at 125 mm/min):				
N/mm^2	30 - 31	26 - 27	28 - 29	27 - 28
lb/in^2	4.350 - 4.500	3.750 - 3.900	4.050 - 4.200	3.900 - 4.050
Elongation at break, %	400	1.000	1.000	1.000
Ball indentation hardness (30 s):				
N/mm^2	50	47	50	47
lb/in^2	7.250	6.810	7.250	6.810

Properties	Injection Molding Grade			
	11	12	13	14
Notched impact strength:				
mJ/mm^2	2,1	2,9	3,0	4,0
ft-lb/in^2	1,0	1,8	1,43	1,91

Tabel 16.9 Spesifikasi Produk Polimer untuk Blow Molding Grade (DIN Test Method)

Properties	Blow Molding Grade			
	BI.1	BI-2	BI-3	BI-4
MFI 190/5, g/10 min	7,0	1,0	1,0	0,28
Density (23 ^{o}C), g/cm^3	0,9575	0,9455	0,9545	0,9545
Yield stress (at 125 mm/min):				
N/mm^2	29 - 30	23 - 24	27 - 28	27 - 28
lb/in^2	4.200 - 4.350	3.330 - 3.480	3.900 - 4.050	3.900 - 4.050
Elongation at break, %	1.000	1.000	1.000	1.000
Ball indentation hardness (30 s):				
N/mm^2	50	38	48	51
lb/in^2	7.250	5.500	6.950	7.400

Tabel 16.10 Spesifikasi Produk Polimer untuk Extrusion Grade (DIN Test Method)

Properties	Injection Molding Grade			
	EX 1	EX 2	EX 3	EX 4

Properties	Injection Molding Grade			
	EX 1	EX 2	EX 3	EX 4
MFI 190/5, g/10 min	1,65	1,65		
Density (23 ^oC), g/cm^3	0,9435	0,9495	0,9440	0,9545
Yield stress (at 125 mm/min):				
N/mm^2	22 - 23	25 - 26	22 - 23	27 - 28
lb/in^2	3.190	3.620 - 3.750	3.190 - 3.330	3.900 - 4.050
Elongation at break, %	1.000	1.000	1.000	1.000
Ball indentation hardness (30 s):				
N/mm^2	39	44	36	51
lb/in^2	5.650	6.380	5.200	7.400

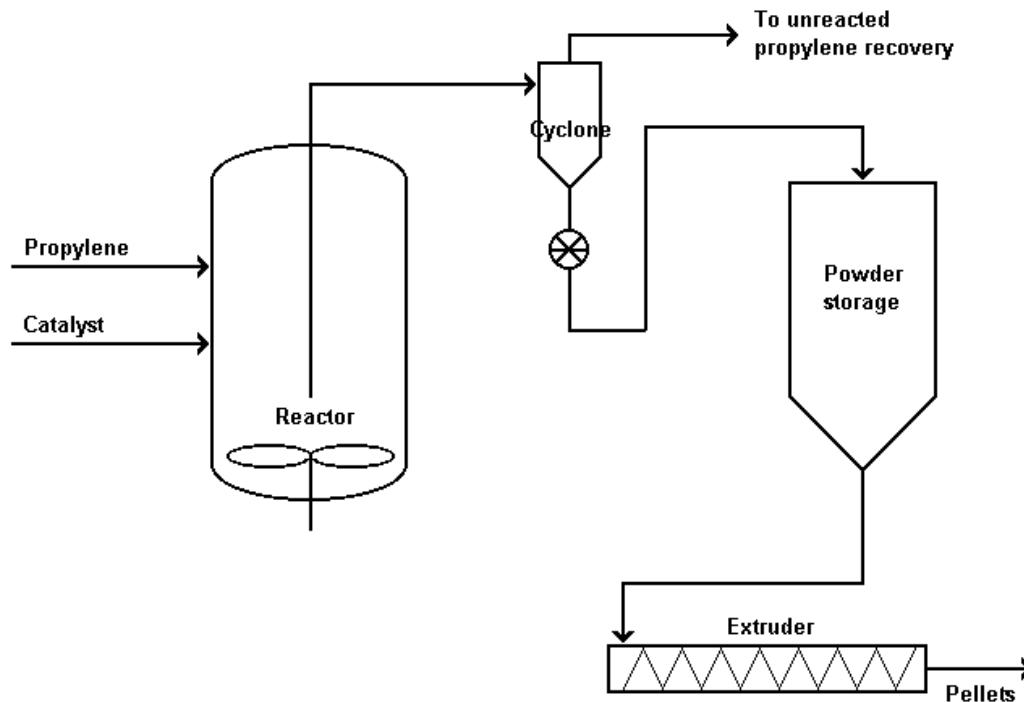
Tabel 16.11 Ethylene Feedstock Specification

Ethylene, mol %	99,875 min
Inerts, mol %	0,125 max
Propylene, wt ppm	25 max
Acetylene, wt ppm	2 max
CO, wt ppm	1 max
H_2, wt ppm	5 max
O_2, wt ppm	1 max
H_2O, wt ppm	5 max
CO_2, wt ppm	1 max

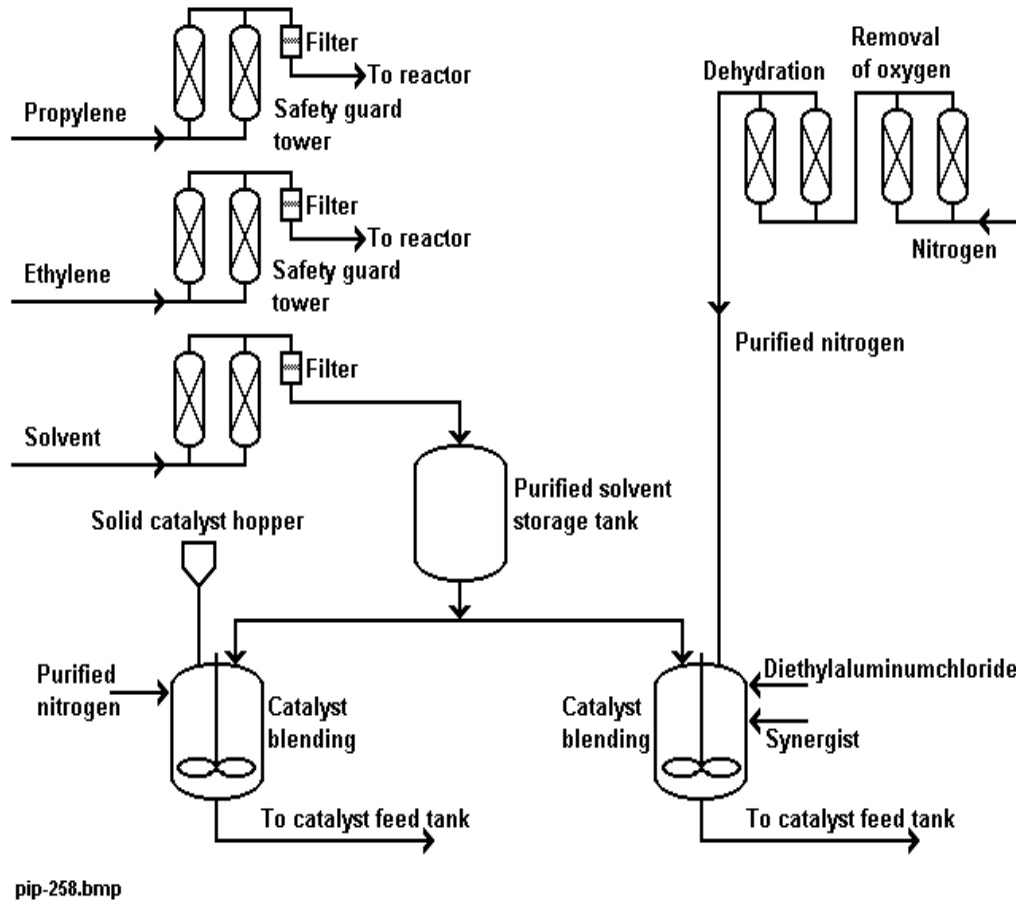
Total S, wt ppm	1 max
Carbonyls, wt ppm	1 max
Alcohols, wt ppm	1 max

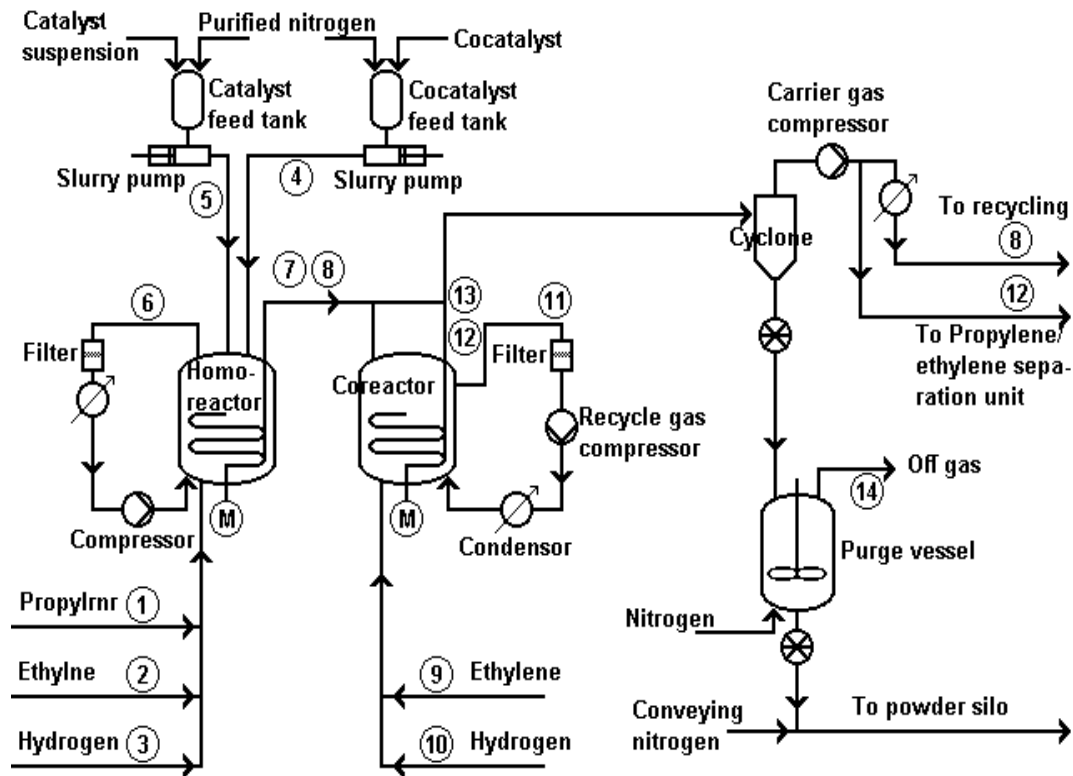
b) Polypropylene

Semula polypropylene diproduksi dengan cara polimerisasi dalam bentuk slurry (slurry polymerization), tetapi dengan perkembangan teknologi dewasa ini polypropylene dapat diproduksi melalui proses yang berlangsung dalam fase gas. Dengan cara ini prosesnya lebih sederhana karena peralatan yang digunakan tidak terlalu banyak dan rumit, dan yang jelas solvent atau diluent tidak diperlukan lagi.

Gambar 2.17 menunjukkan langkah-langkah pokok proses polimerisasi dalam fase gas. Secara garis besar, gas propylene berpolimerisasi di dalam reaktor, dan polimer yang terbentuk berupa tepung (powder) yang kemudian keluar dari reaktor bersama-sama dengan propylene yang belum terkonversi menuju ke dalam cyclone separator. Di dalam cyclone separator propylene yang belum terkonversi dipisahkan dan dikirimkan kembali ke reaktor, sedangkan polimernya dikirim ke tempat penampungan dan selanjutnya dibentuk dalam bentuk pellet di dalam pelletizer.

Gambar 16.17 Tahapan Dasar Novolen Gas-phase Process

Katalis yang digunakan mempunyai aktivitas yang sangat tinggi sehingga tidak memerlukan de-ashing dan pemisahan polimer atactic.

Sejak tahun 1967 proses dengan menggunakan slurry polymerization telah diganti dengan metoda baru, yaitu dengan teknologi fase gas. Polypropylene grade dengan sifat khusus (novolen 1300) mengandung sekitar 15 % fraksi yang dapat larut dalam heptan. Tahap berikutnya mengembangkan “normal” high isotactic grade (novolen 1100) dengan menggunakan teknologi yang sama, tetapi menggunakan sistem katalis yang telah dimodifikasi (disempurnakan).

Gambar 16.18 Feed Menuju Reaktor

Pada tahun 1977 telah dikembangkan juga ethylene-propylene copolymer dengan impact strength tinggi. Copolymer tersebut mengandung fraksi yang dapat larut dalam heptan sampai 15 %. Oleh karena itu agak sulit diproduksi dengan teknologi lain seperti solution, slurry atau bulk process. Tetapi seperti novolen gas-phase process mulanya dikembangkan untuk memproduksi polypropylene yang mengandung fraksi yang dapat larut dalam heptan sampai 20 % (novolen 1300). Selanjutnya dalam satu dekade pengalaman yang telah didapat digunakan untuk pengembangan suatu proses yang lebih sederhana dan ekonomis untuk memproduksi copolymer resin yang mempunyai impact strength tinggi (novolen 2000). Dan sebagaimana konsumsi dan penggunaan high-impact copolymer yang tumbuh secara cepat, maka proses ini terus disempurnakan dengan menambah beberapa fasilitas proses.

Gambar 16.19 Polypropylene Process

Data aliran rata-rata yang berkaitan dengan produksi setiap 1 mt homopolymer atau 1,2 mt high-impact copolymer sebagaimana tertera dalam penomoran setiap aliran proses adalah sebagai berikut:

- ✓ Propylene diumpankan, 1,2 mt
- ✓ Ethylene diumpankan (random copolymer), 0,05 - 0,1 mt
- ✓ Hydrogen, 50 - 200 ppm
- ✓ Cocatalyst, 60 ppm
- ✓ Catalyst suspension, 200 ppm
- ✓ Recycle gas, 6,8 mt
- ✓ Homopolymer output, 1 mt
- ✓ Carrier gas, 0,2 mt

- ✓ Ethylene ke coreactor, 0,3 mt
- ✓ Hydrogen ke coreactor, 200 ppm
- ✓ Recycle gas dari coreactor, 5,5 mt
- ✓ Carrier gas dari coreactor, 0,1 mt
- ✓ Impact copolymer output, 1,2 mt
- ✓ Purge vessel off gas, 0,002 mt

Didalam seluruh low-pressure polyolefin technologies, persiapan katalis adalah suatu hal yang sangat penting dan prosesnya cukup rumit, banyak menuntut pengetahuan dan pengalaman yang cukup.

Di dalam novolen process banyak penelitian dan optimasi dilakukan untuk menetapkan prosedur mempersiapkan katalis yang lebih sederhana dan tidak peka terhadap kesalahan kecil. Katalis dipersiapkan di luar bangunan polimerisasi dan diangkut dalam bentuk padat ke dalam tangki pencampur. Tangki pencampur harus dibersihkan dengan nitrogen sebelum digunakan. Katalis padat tersebut disuspensikan di dalam solvent yang telah dimurnikan, dan suspensi katalis yang telah terbentuk kemudian dikirim ke catalyst feed tank yang terpasang di dekat reaktor.

Dengan menggunakan novolen process, semua jenis polypropylene homopolymer yang diperlukan untuk berbagai penggunaan dapat diproduksi. Basis novolen grade dapat dilihat dalam tabel 2.12. Dua sifat utama polimer adalah *melt flow index* dan *impact strength* yang dibandingkan dalam tabel tersebut. Dengan menggunakan ethylene sebagai comonomer, maka polimer yang dihasilkan akan mempunyai impact strength yang lebih baik. Novolen process paling cocok untuk memproduksi *high-quality grade* tersebut.

Tabel 16.12 Sifat dan Penggunaan Novolen Basic Grade

TYPE & GRADE	MFI	PENGGUNAAN UTAMA					
	Gal/min	Inject Mold	Film	Textile	Fiber	Blow mold.	Piping
Homopolymer							
1100 E	0,4	4		4		4	4
1100 H	1,8	4		4		4	
1100 L	5,0	4		4			
1100 N	11,0	4	4		4		
1125 N	11,0		4				
1100 T	37,0	4			4		
1179 T	37,0	4					
Random Copolymer							
2100 H	2,0					4	
2125 N	10,0	4	4				
Impact Copolymer							
2340 P	5,0	4					
2300 K	3,5	4					
2500 H	1,5	4				4	

Kondisi copolimerisasi dapat divariasikan untuk memproduksi berbagai macam grade terutama dalam memperbaiki sifat-sifat mekanisnya. Keluwesannya ini sangat menguntungkan karena penggunaan propylene-ethylene-copolymer adalah adaptasi baru dalam menyesuaikan kebutuhan industri dewasa ini.

Random copolymer yang dihasilkan dalam sebuah single reactor dengan penambahan ethylene menunjukkan adanya perbaikan impact strength dari pada homopolymer. Grade yang terlihat dalam tabel 2.13 telah dikembangkan untuk penggunaan khusus (high clarity). Polymer yang mempunyai *impact strength* yang baik pada suhu rendah disebut *“high-impact grade”.*

Jenis proses yang lain, diantaranya adalah Phillips Polypropylene Process, yaitu proses yang dikembangkan oleh Phillips Petroleum Co. Di Amerika Serikat dan dengan lisensi di Amerika dan Indonesia.

Polypropylene yang diproduksi dengan Phillips Process telah dipublikasikan kapasitasnya mencapai 291.500 mt/tahun. Beberapa proses yang berbeda untuk menghasilkan polypropylene telah dikomersiilkan oleh produser polimer, tetapi informasi yang ada menunjukkan bahwa phillips process yang paling sederhana dan paling efisien untuk menghasilkan polypropylene homopolymer dan ethylene-propylene random copolymer. Disamping itu dapat dirancang untuk menghasilkan block copolymer.

Propylene dengan tingkat kemurnian tinggi bersama-sama dengan ethylene comonomer, katalis, dan modifier diumpankan ke dalam sebuah pipe loop reactor. Suhu reaksinya cukup rendah (15 - 100 oC) dan tekanannyapun menengah (350 - 700 psi). Polimer yang terbentuk berupa partikel padat yang tersuspensi dalam diluent dan reactant secara terus-menerus keluar dari reactor. Katalis yang telah hilang keaktifannya dipisahkan dari polimer, tetapi jika katalis yang digunakan jenis high productivity tidak memerlukan tahapan untuk memisahkan katalis. Sisa katalis dan polimer yang terlarut dipisahkan dari polimer di dalam sebuah extraction system.

Tabel 16.13 Spesifikasi Propylene

Komponen dan satuan pengukuran	**Spesifikasi**	**Typical**
Propylene, wt % min	99,5	99,4
Ethylene and propane, wt % max	0,5	0,6
Ethylene, wt ppm max	50,0	0
Allene (propadiene), wt ppm max	5,0	0
Methylacetylene and acetylene, wt ppm max	5,0	0
Carbon dioxide, wt ppm max	1,0	0
Carbon monoxide, wt ppm max	0,5	0
Oxygen, wt ppm max	1,0	2,0
Methanol, wt ppm max	5,0	<1,0
Carbonyls, wt ppm max	2,0	2,0
Mercaptans, wt ppm max	5,0	0
Hydrogen sulfide, wt ppm max	1,0	0
Carbonyl sulfide, wt ppm max	0,1	2,0
Total sulfur, wt ppm max	4,0	<1,0
Water, wt ppm max	10,0	5,0

Tabel 16.14 Spesifikasi Ethylene

Komponen dan satuan pengukuran	Spesifikasi
Ethylene, mol % min	99,875
Inerts, mol % max	0,125
Propylene, wt ppm max	25,0
Acetylene, wt ppm max	2,0
Carbon monoxide, wt ppm max	1,0
Hydrogen, wt ppm max	5,0
Oxygen, wt ppm max	1,0
Water, wt ppm max	5,0
Carbon dioxide, wt ppm max	1,0
Total sulfur, wt ppm max	1,0
Carbonyls, wt ppm max	1,0
Alcohol, wt ppm max	1,0

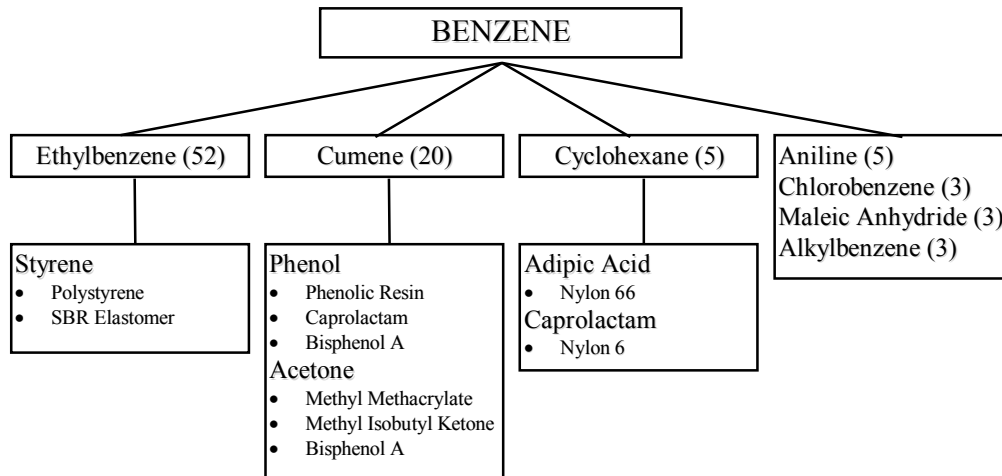
6. Aromatics Plant

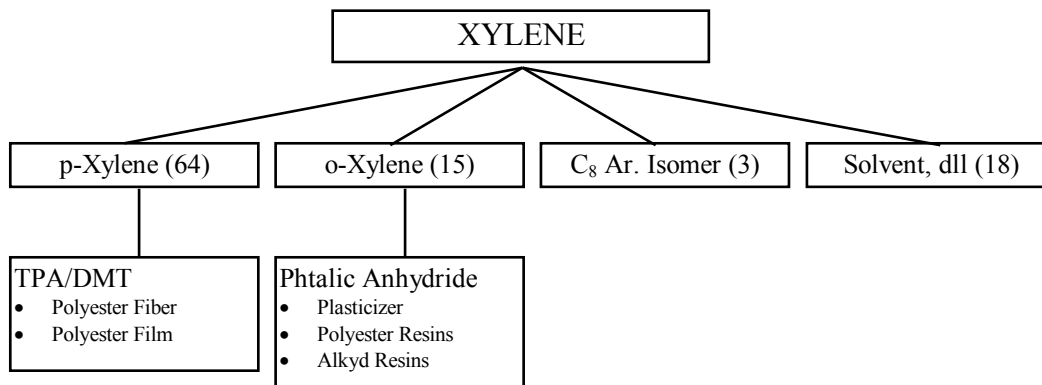
a. Tujuan Kegiatan Pemelajaran

Setelah mempelajari kegiatan belajar 6 diharapkan siswa dapat :

- Menjelaskan proses pemisahan aromatik
- Menjelaskan proses pembuatan produk aromatik plant

b. Penggunaan Produk Aromat

Route penggunaan benzene ditunjukkan dalam gambar 2.19. Prinsip-prinsip proses kimia yang diterapkan untuk mengkonversi benzene meliputi alkilasi, hidrogenasi, oksidasi, dan lain sebagainya.

Gambar 16.19 Route Penggunaan Benzene

Route penggunaan xylene ditunjukkan dalam gambar 2.20. Prinsip-prinsip proses kimia yang diterapkan untuk mengkonversikan xylene meliputi oksidasi, esterifikasi, dan lain sebagainya.

Gambar 16.20 Route Penggunaan Xylene

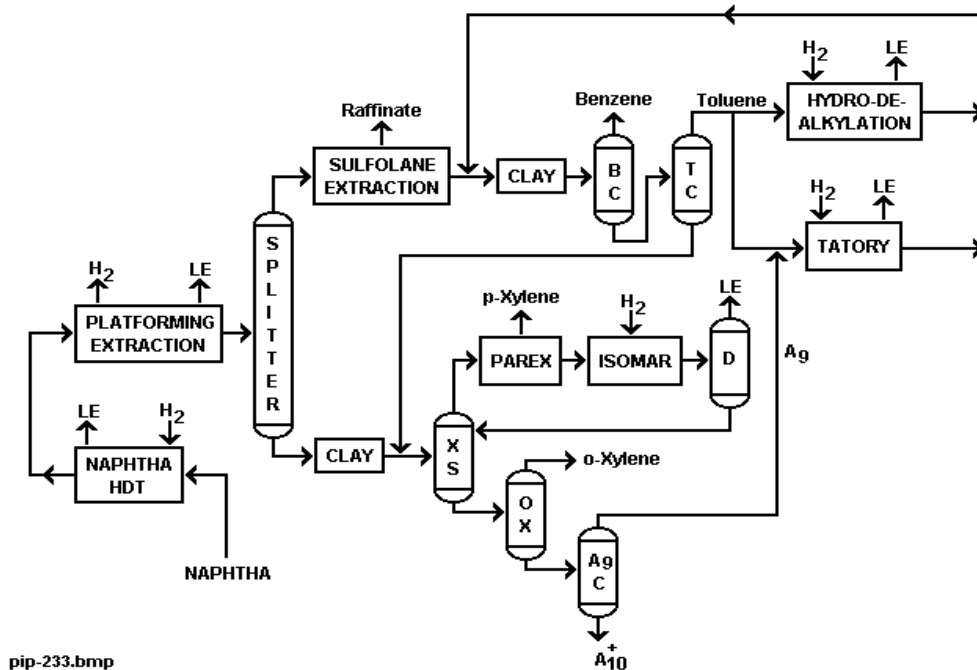
c. Intermediate Aromatics Complex

Sebagaimana ditunjukkan dalam gambar (4-3), yaitu berupa skema aliran sederhana sebuah Intermediate Aromatic Complex terdiri dari enam unit proses utama:

- Catalytic Reforming
- Aromatic Extraction
- p-Xylene Recovery
- Xylene Isomerization
- Dealkylation
- Transalkylation

Sesuai dengan proses-proses tersebut, secara populer disebut UOP Platforming dengan continuous catalytic regeneration, Sulfolane, Parex, Isomar, Thermal Hydrodealkylation (THDA), dan Tatory.

Naphtha yang telah dibersihkan dari kandungan impurities-nya melalui proses hydrotreating kemudian diumpankan kedalam Platforming Unit dimana dengan kondisi tekanan operasi rendah cukup efisien untuk menghasilkan aromatic dari Naphthene dan Paraffin.

Reformat yang dihasilkan dari Platforming Unit selanjutnya dipisahkan komponen-komponennya dengan cara fraksinasi di dalam Splitter. Toluene dan fraksi yang lebih ringan selanjutnya menuju ke sebuah Sulfolane Extraction Unit untuk pemurnian toluene dan benzene yang selanjutnya kedua komponen ini dipisahkan dengan cara distilasi. Sebagian dari toluene dikirim ke Hydrodealkylation Unit untuk menambah produk benzene. Sebagian toluene lainnya bersama-sama dengan C_4^+ aromatics masuk kedalam Tatory Unit dimana benzene dan Xylene akan diperoleh dari sini dengan cara transalkylation dan dealkylation C_4^+. benzene yang dihasilkan dari Dealkylation Unit dan Tatory Unit diambil melalui Primary Benzene Fractionator.

Gambar 16.21 Integrated Aromatic Complex

Keterangan gambar :

BC = benzene column;

TC = toluene column;

XS = xylene splitter;

o-X = ortho xylene rerun;

A_9C = A_9 column;

D = deheptanizer.

Xylene yang diperoleh dari reformate maupun yang diperoleh dari Tatory Unit difraksinasikan untuk mengambil o-Xylene. Sedangkan p-Xylene dan C_8 aromatic (ethylbenzene) dari puncak kolom splitter dipisahkan melalui Parex Unit, dimana p-

Xylene dipisahkan dengan cara adsorpsi. Raffinat dari Parex Unit kemudian dikirim ke Isomar Unit dimana ethylbenzene dikonversi menjadi xylene hingga kesetimbangan dicapai kembali. Demikian seterusnya loop ini bekerja berulang-ulang untuk mendapatkan xylene sebanyak-banyaknya.

Alternatif skema aliran termasuk penghapusan Hydrodealkylation dan/atau Tatory Unit sering diterapkan. Penghapusan THDA unit harus dilakukan jika dikehandaki untuk memaksimalkan produkasi xylene. Sebaliknya, jika dikehendaki untuk memaksimalkan produksi benzene maka seluruh toluene dan aromat berat harus diumpankan memalalui THDA Unit dan Tatory Unit dihapuskan.

Jika dikehendaki untuk memaksimalkan intermediate benzene/xylene ratio, kedua unit tersebut harus diaktifkan. Jika kedua unit tersebut dinonaktifkan maka produk toluene dan aromat berat akan bertambah banyak sedangkan jumlah benzene dan zylene menurun hingga 50 %. Jika o-xylene tidak dikehendaki sebagai produk, maka xylene splitter dapat diubah menjadi sebuah xylene rerun column, dan o-xylene column dapat ditiadakan. Dalam hal ini semua xylene akan di isomerisasikan menjadi p-xylene, dan tidak ada o-xylene yang dihasilkan.

Dengan aromatic complex tersebut ada beberapa keuntungan dalam keterpaduan panas untuk menurunkan konsumsi utilities secara keseluruhan. Karena distilasi adalah merupakan satuan proses yang banyak mengkonsumsi energi di dalam aromatic complex, khususnya dalam penggunaan cross-reboiling yang sangat mencolok. Teknik ini mencakup peningkatan tekanan operasi sebuah kolom distilasi sampai mengkondensasikan distillate yang masih cukup mengandung panas dan dapat digunakan sebagai sumber panas untuk reboiler pada kolom yang lain. Dengan demikian puncak kolom toluene dapat digunakan untuk memanaskan reboiler kolom benzene, dan xylene splitter dapat memanaskan kolom-kolom yang ada di Parex dan Isomar unit.

Sebagai contoh feedstock untuk Aromatic Complex sebagaimana yang ditunjukkan dalam tabel 16.15 adalah straight run fraction yang rendah kandungan aromatnya. Agar

dapat meningkatkan kemampuan memproduksi xylene maka C_9 aromatic yang merupakan pelopornya harus disertakan. Dalam hal ini ditunjukkan dengan endpoint 150 ^oC, dan hasil xylene sebagaimana yang ditunjukkan dalam tabel 2.16 merupakan gambaran neraca masa keseluruhan. Gambaran ini menunjukkan bahwa Aromatic Complex yang dirancang untuk menghasilkan 10.800 BPSD aromat (benzene, p-xylene dan o-xylene) dari 25.000 BPSD naphtha yang diumpankan, atau sekitar 52 persen berat dari feed, dan sisanya terdiri dari aromat berat, hidrokarbon jenuh, hydrogen dan fuel gas. Sebagian hydrogen yang dihasilkan dari Platforming Unit dikonsumsikan ke dalam berbagai proses lainnya di dalam Aromatic Complex tersebut.

Tabel 16.15 Naphtha Properties

SG	0,7389
Initial Boiling Point, ^oC	95
End Point, ^oC	150
Paraffins, vol %	65
Naphthenes, vol %	30
Aromatics, vol %	5

Tabel 16.16 Neraca Bahan dalam Aromatic Complex

FEED AND PRODUCTS	**BPSD**
Naphtha	25.000

FEED AND PRODUCTS	BPSD
Products:	
Benzene	3.100
p-Xylene	3.900
o-Xylene	3.800
Aromatics	10.800
Lain-lain	12.000

d. Uraian proses

1) Catalytic Reforming (UOP Platforming)

Catalytic reforming adalah suatu proses yang sudah cukup mantap digunakan untuk menghasilkan aromat yang besar jumlahnya dari naphtha. Hal ini dilakukan dengan cara kombinasi reaksi dehidrogenasi, dehidrosiklisasi, dan isomerisasi, yang mengkonversikan paraffin dan naphthene menjadi aromat secara selektif. Meskipun demikian platforming adalah suatu proses yang kebanyakan digunakan secara luas untuk menghasilkan gasoline berangka oktan tinggi.

Karena kesetimbangan dan selektivitas terjadi dengan baik pada tekanan rendah, maka tekanan operasi reforming ini dilakukan pada tekanan rendah. Operasi pada suhu tinggi akan memberikan kesetimbangan yang lebih baik lagi serta dari segi kinetik lebih menguntungkan untuk konversi benzene-toluene-xylene (BTX) dari paraffin hingga naphthene.

Continuous-catalyst-regeneration section pada UOP Platforming Unit ini selalu menjaga aktifitas dan selektivitas catalyst mendekati kemampuan awalnya, maka jumlah dan kualitas aromat yang dihasilkan tetap dapat dipertahankan konstan. Salah satu kelebihan UOP Platforming adalah dapat mengantisipasi berbagai variasi komposisi feed (naphtha) dan beban panas.

Di dalam Catalytic Reforming kemungkinan terjadinya olefin sangat kecil sekali, hal ini disebabkan oleh adanya reaksi hidrogenasi olefin, yang mana secara cepat begitu olefin terbentuk langsung dijenuhkan menjadi paraffin. Hidrogen yang bereaksi dengan olefin juga merupakan hasil samping dari reaksi dehidrogenasi. Sebagian hidrogen yang dihasilkan disirkulasikan kembali untuk menjaga tekanan di dalam reaktor dan mencegah terjadinya pembentukan coke. Di samping itu hidrogen tersebut banyak dimanfaatkan untuk proses yang lain seperti hydrotreating, hydrocracking dan isomerization plant.

Dengan memperhatikan gambar 16.21, depentanized platformate diumpankan ke dalam splitter, di mana toluene dan yang lebih ringan dipisahkan dari sisa platformate lainnya. Dari bagian dasar splitter column keluar reformate berat yang mengandung C_8 dan C_9 aromatics yang langsung dilewatkan melalui Clay Treater dengan maksud untuk memperbaiki warna. Dari bagian puncak splitter column keluar reformate ringan yang mengandung benzene, toluene dan beberapa non aromatics langsung menuju ke Sulfolane Unit.

2) Aromatic Extraction

Sebagaimana dijelaskan sebelumnya bahwa reformate keluar dari bagian puncak splitter disamping mengandung aromate juga mengandung senyawa non aromatics dimana senyawa non aromatics tersebut tidak dikehendaki dan harus dipisahkan. Dengan menggunakan Sulfolane process, yaitu berupa liquid-liquid extraction process

yang mampu memurnikan benzene dan toluene hingga mencapai tingkat kemurnian 99,9 % untuk benzene dan 99,5 % untuk toluene.

Benzene dan toluene dapat dipisahkan masing-masing melalui bezene column dan toluene column. Toluene yang dihasilkan dapat dikonversi menjadi benzene melalui Hydrodealkylation Unit jika dikehendaki produksi benzene lebih banyak. Disamping itu juga toluene dapat dikonversi menjadi xylene melalui reaksi trasalkilasi dengan C_9 armatics di dalam Tatory Unit. Sebelum memasuki bezene column reformate dilewatkan sebuah clay treater dengan maksud untuk memperbaiki warna benzene yang dihasilkan.

3) Dealkylation (THDA)

Thermal hydrodealkylation (THDA) bertujuan untuk memperbanyak produksi benzene. Alkylbenzene dikonversi menjadi benzene, sementara non aromatics dikonversi menjadi gas ringan seperti methane. Benzene dengan tingkat kemurnian tinggi dapat dihasilkan dengan cara fraksinasi dan clay treating. Selektivitas dan tingkat kemurnian yang tinggi ini dicapai dengan konversi per-pass sekitar 90 %.

Disamping untuk toluene, C_9 aromatics dapat didealkilasikan untuk memproduksi benzene, tetapi penggunaan C_9 aromatics ini harus dibarengi dengan alternatif lain seperti untuk motor fuel atau xylene. Meskipun secara stoichiometris hasil benzene dapat diperoleh, namun masih tampak menurun produksi benzene dengan dealkilasi C_9 aromatics, disamping itu konsumsi hidrogen juga meningkat. Biasanya penggunaan C_9 aromatics lebih disukai untuk memproduksi xylene dengan cara transalkilasi.

Sebagaimana ditunjukkan dalam tabel 16.17, perancangan THDA dengan sistem pertukaran panas pada suhu tinggi cukup efisien untuk mengurangi konsumsi energi. Di sini dipertimbangkan juga adanya fleksibilitas dalam perancangan unit pemurnian hidrogen untuk THDA. Kemurnian hidrogen diperoleh dengan menggunakan cryogenic

separation, yang mana kandungan hidrogen di dalam methane concentrate sekecil mungkin (10 %).

Tabel 16.17 Komposisi Xylene dari berbagai sumbernya

PRODUK	Catalytic Reformate	Trans-alkylation	Pyrolysis Gasoline
Ethylbenzene	17	3	39
p-Xylene	18	23	11
m-Xylene	40	52	28
o-Xylene	25	22	22

Dalam gambar (16.21) menunjukkan bahwa sekitar 60 % reformate toluene diproses melalui THDA untuk memproduksi benzene, sedangkan sisanya dikirim ke Tatory Unit. Setelah pemisahan benzene dan toluene di dalam fraksionator, sedikit aromat berat yang terbentuk di dalam THDA dilewatkan melalui Xylene Splitter dan o-Xylene Rerun Column yang kemudian dipisahkan melalui bagian bawah A_9 column.

4) Transalkylation (Tatory)

Aromatics plant dimaksudkan untuk memproduksi xylene, yang paling efisien adalah jika dilengkapi dengan suatu unit yang dapat memproduksi C_9 aromatics di dalam platforming unit untuk mentransalkilasikan dengan toluene. Tatory Unit adalah sarana yang dapat memenuhi kebutuhan ini untuk mentransalkilasikan C_9 aromatics dengan toluene.

Jika bahan baku untuk Tatory Unit berupa 100 % toluene, maka hasilnya mempunyai C_8 aromatics/benzene ratio sekitar 1,34 seperti yang terlihat dalam tabel 16.18

Dalam tabel tersebut juga menunjukkan bahwa penambahan C_9 aromatics ke fresh feed akan dapat meningkatkan C_8 aromatics/benzene ratio sekitar 3,35 untuk toluene/C_9 aromatics ratio 1 : 1. Dari data tersebut juga menunjukkan C_8 aromatics terbanyak diperoleh pada 100 % C_9 aromatics dengan C_8 aromatics/benzene ratio sekitar 12,7.

Tabel 16.18 Perbandingan Hasil dari Tatory Unit

	Kasus A	**Kasus B**	**Kasus C**	**Kasus D**
Feed				
Toluene	100	67	50	0
C_9 aromatics	0	33	50	100
Products				
Benzene	41,6	27,5	20,4	5,0
C_8 aromatics	55,7	64,1	68,3	63,4
C_{10}^+ aromatics	2,7	8,4	11,3	31,6
C_8 aromatics/benzene	1,34	2,33	3,35	12,7

Pada integrated complex seperti yang ditunjukkan dalam gambar (16.21) dan data dalam tabel (16.18), Tatory Unit dapat menghasilkan 20 % benzene dan 25 % xylene (p-xylene dan o-xylene). Untuk toluene dan C_9 aromatics lebih tinggi, Tatory Unit dapat menhasilkan lebih dari 50 % xylene.

Kemampuan dengan selektivitas terhadap aromat yang tinggi ini dicapai hanya dengan menggunakan Platforming Unit dengan continuous catalyst regeneration. Toluene dan C_9 aromatics yang telah diambil dari reformate diumpankan ke Tatory Unit bersama-sama dengan sejumlah hidrogen yang diperlukan untuk memperkecil terjadinya catalyst carbonization dan untuk hydrocracking sejumlah senyawa jenuh yang ada. Menurut kesetimbangan dan selektivitas menunjukkan konversi per-pass sekitar 45 %, tetapi dalam kenyataannya secara komersial konversi per-pass yang dapat dicapai mendekati 50 %. Komponen-komponen yang tidak terkonversi diambil dan dikembalikan lagi ke Tatory Unit.

Jika feed toluene yang telah diekstrak dan C_9 aromatics kandungan senyawa jenuhnya rendah, maka benzene yang dihasilkan dari Tatory Unit tidak memerlukan ekstraksi lagi dan dapat dikirim langsung ke clay treatment dan C_8 fractionator untuk memisahkan o-xylene dengan kemurnian yang dikehendaki.

Manfaat lain Tatory Unit dalam produksi C_8 aromatics adalah bahwa kandungan ethylbenzene sangat rendah dibanding dengan proses catalytic reforming atau pyrolysis, hal ini dapat dilihat dalam tabel (16.18). Dari segi lain bahwa produksi p-xylene ternyata paling tinggi dibanding dari kedua proses yang lain. Dengan rendahnya kandungan ethylbenzene akan meningkatkan selektivitas adsorbent dalam memisahkan p-xylene di UOP Process Unit.

5) p-Xylene Recovery dan Isomerisasi

UOP Parex Process dikembangkan secara komersial sejak tahun 1971, dan telah mendominasi penggunaannya dalam proses pemurnian p-xylene. Keunikan proses ini adalah dapat dilakukan dengan cara moving-adsorbent-bed, yaitu dioperasikan dalam fase cair, dan mampu untuk memisahkan p-xylene murni dengan tingkat pemisahaanya sampai 96 % atau lebih per-pass. Dibanding dengan proses lain untuk memisahkan p-xylene seperti dengan cara kristalisasi yang hanya mampu mencapai tingkat pemisahan sekitar 55 % hingga 60 % p-xylene, maka pemisahan dengan cara adsorpsi lebih banyak diterapkan di dalam industri. Kebanyakan Parex Plant yang modern menggunakan p-diethylbenzene (DEB) atau campuran DEB dengan Isomer sebagai desorbent ternyata lebih ekonomis karena mempunyai daya larut terhadap p-xylene yang tinggi dan mudah untuk dimurnikan kembali dengan cara distilasi.

Di dalam Isomar Unit C_8 aromatics diisomerisasikan, yaitu mengkonversi ethylbenzene menjadi xylene dan memantapkan kembali kesetimbangan antara xylene. Dengan cara ini akan dapat memaksimalkan proses isomerisasi ethylbenzene. Sesuai dengan gambar (4-3), isomerate dilewatkan sebuah deheptanizer yang mana C_8 naphthene dan C_8 aromatics akan dimurnikan setelah heptane diusir.

Dari bagian dasar deheptanizer C_8 naphthene dan C_8 aromatics dilewatkan clay treater dan kemudian menuju xylene splitter dengan memisahkan o-xylene melalui bagian dasarnya. Dari bagian puncak xylene splitter keluar campuran yang terdiri dari ethylbenzene, p-xylene, m-xylene, C_8 jenuh dan beberapa o-xylene yang belum terpisahkan. Jika ada sisa C_9 jenuh memasuki Parex/Isomar Unit, maka Isomar Unit akan segera merengkah paraffin menjadi senyawa C_4 dan C_5 dan mendehidrogenasi naphthene menjadi C_9 aromatics. Parex Unit menghasilkan p-xylene extract yang mengandung 0,3 - 0,5 % berat ethylbenzene dan m-xylene yang secara mudah dapat dipisahkan di dalam p-xylene finishing column. o-Xylene juga merupakan produk sampingan, tetapi pasaran dan harganya lebih rendah dari pada p-xylene.

Tabel 16.19 Pengaruh Produksi o-Xylene

	o-Xylene/p-Xylene Ratio		
	0	**0,5**	**1,0**
Weight per 100 C_8 aromatics fressh feed			
p-Xylene	83,0	59,0	45,5
o-Xylene	0	29,5	45,5
	83,0	88,5	91,0
Relative Parex Feed	1,0	0,63	0,44
Relative Isomar Feed	1,0	0,55	0,32

UOP telah membuat sekitar 70 % Parex Complex yang untuk memproduksi o-xylene dengan perbandingan o-xylene terhadap p-xylene yang bervariasi dari 0 hingga 1 : 1. Pengaruh dari penambahan o-xylene/p-xylene product ratio pada process unit dapat dilihat dalam tabel (4-5). Penurunan ukuran Parex dan Isomar Unit akan memerlukan peningkatan reflux yang diperlukan pada xylene splitter untuk menambah produk o-xylene. Jumlah o-xylene dan p-xylene yang dihasilkan sebagai fungsi dari C_8 aromatics feed untuk Parex dan Isomar Unit.

Dengan menjaga kondisi catalyst tetap aktif akan menyempurnakan proses isomerisasi xylene. Catalyst tersebut mempunyai fungsi isomerisasi permanen, mentolerir kelembaban, dan tetap menghasilkan hasil samping yang berharga. Integrasi Parex dan Isomar sangat efisien untuk mengkonversi ethylbenzene dan m-xylene menjadi p-xylene dan o-xylene.

e. Produk-produk dari aromatics complex

Benzene, p-xylene, dan o-xylene dihasilkan menurut teknik yang diinginkan, dalam hal ini untuk memenuhi spesifikasi yang variasinya sangat luas sesuai dengan penggunaan akhirnya. Meskipun demikian tingkat kemurnian kimianya adalah menjadi ukuran utama. Tabel (16.20) dan (16.21) adalah salah satu contoh untuk menunjukkan spesifikasi benzene dan xylene (typical).

Tabel 16.20 Spesifikasi Produk Benzene tertentu

Purity, wt %	99,9
Freeze Point, ^{o}C	5,45 minimum
Acid-wash color	1 maximum

Distillation range, °C	1,0 including 80,1
SG at 15,56 °C	0,883 - 0,886
Acidity	no free acid
Chloride, wt ppm	3,0 maximum
Sulfur, wt ppm	1,0 maximum
Copper corrosion	pass

Tabel 16.21 Spesifikasi Produk Xylene Tertentu

para-Xyelene	
p-Xylene content, w %	99,5 minimum
Nonaromatics, wt %	0,2 maximum
Acid wash color	5 maximum
Distillation range, °C	2 including 138
Doctor test	negative
Bromine index	200 maximum
Pt-Co color	25 minimum
SG at 15,56 °C	0,864 - 0,865
Copper corrosion	pass
Freeze point, °C	12,86 minimum

ortho-Xylene	
o-Xylene content, wt %	98,0 minimum
Nonaromatics, wt %	0,5 maximum
Aromatics other than o-Xylene, wt %	1,5 maximum
Pt-Co color	20 minimum
Distillation range, ^{o}C	2 including 144,1
Doctor test	negative
Copper corrosion	pass
Acid wash color	2 maximum
Acidity	none
SG at 15,56 ^{o}C	0,880 - 0,885

f. Aromatic Hydrocarbon

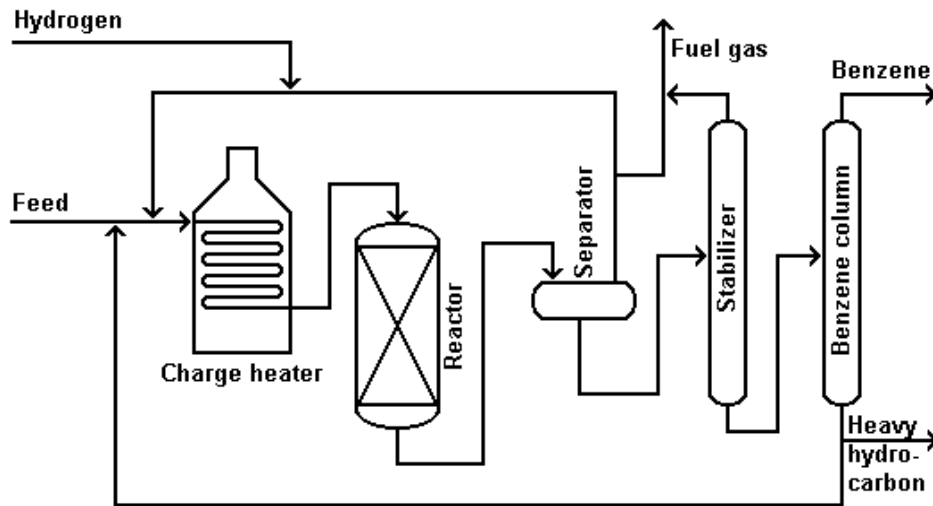
Penggunaan aromatik murni untuk petrokimia adalah diambil dari catalytic reformate dengan solvent extraction. Metoda yang biasa digunakan adalah eksktraksi dengan menggunakan campuran air dan diethylene glycol, proses ini dikenal dengan nama "Udex" (Universal Oil Product). Sekarang banyak proses-proses seperti "Sulfinol" (Shell menggunakan Sulfolane) dan Institute Francais dan Petrole dengan menggunakan dimethyl Sulfoxide.

Udex process terdiri dari dua tahap. Pertama, aromatik dilarutkan secara selektif didalam extractant dan kemudian didistilasi untuk mengambil kaembali solvent. Tahap kedua, aliran aromatik difraksinasi untuk memisahkan benzene dan toluene dari aromatik berat, yang nantinya apakah akan digunakan sebagai bahan baku xylene atau dicampur menjadi gasoline dengan angka oktan tinggi.

Sumber lain aromatik adalah residu dari olefin plant, khususnya yang menggunakan naphtha sebagai feed stock. Karena reforming banyak menghasilkan toluene dan xylene yang diperlukan untuk bahan baku petrokimia, maka beberapa proses telah dikembangkan untuk dealkilasi toluene menjadi benzene. Karena hidrogen dibutuhkan dalam proses ini dan hidrogen digunakan untuk mengikat alkyl, maka dealkylate yang dihasilkan tanpa diikuti hidrogenasi cincin aromatik.

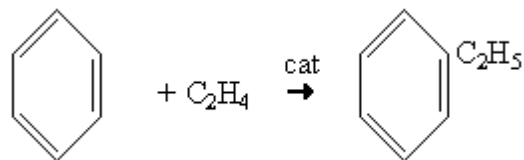
Operasi ini dapat dilakukan dengan menggunakan katalis ataupun dengan cara thermal.

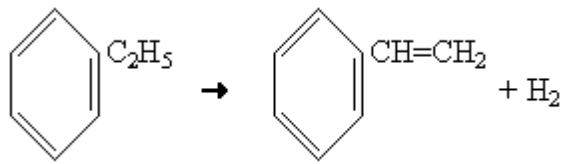
Versi dealkylasi yang umumnya dilakukan adalah ditunjukkan dalam gambar 11-1. Hidrogen dari reforming unit dikompresikan dan dicampur dengan feed (toluene - xylene) kemudian dilewatkan melalui heater baru kemudian memasuki reaktor. Effluent dari reaktor selanjutnya dipisahkan dari hidrogen yang belum bereaksi didalam separator. Hasil reaksi yang telah terpisah, dari separator distabilkan dan difraksinasikan didalam benzene fractionation tower. Dari bottom menara keluar hasil yang berupa aromatik berat yang sebagian dikembalikan sebagai feed.

Toluene adalah aromatik yang paling mudah di-dealkylasi. Xylene mempunyai kecendrungan membentuk polymer dan coke.

Gambar 16.22 Benzene dari Toluene dengan alkylasi

1) Styrene

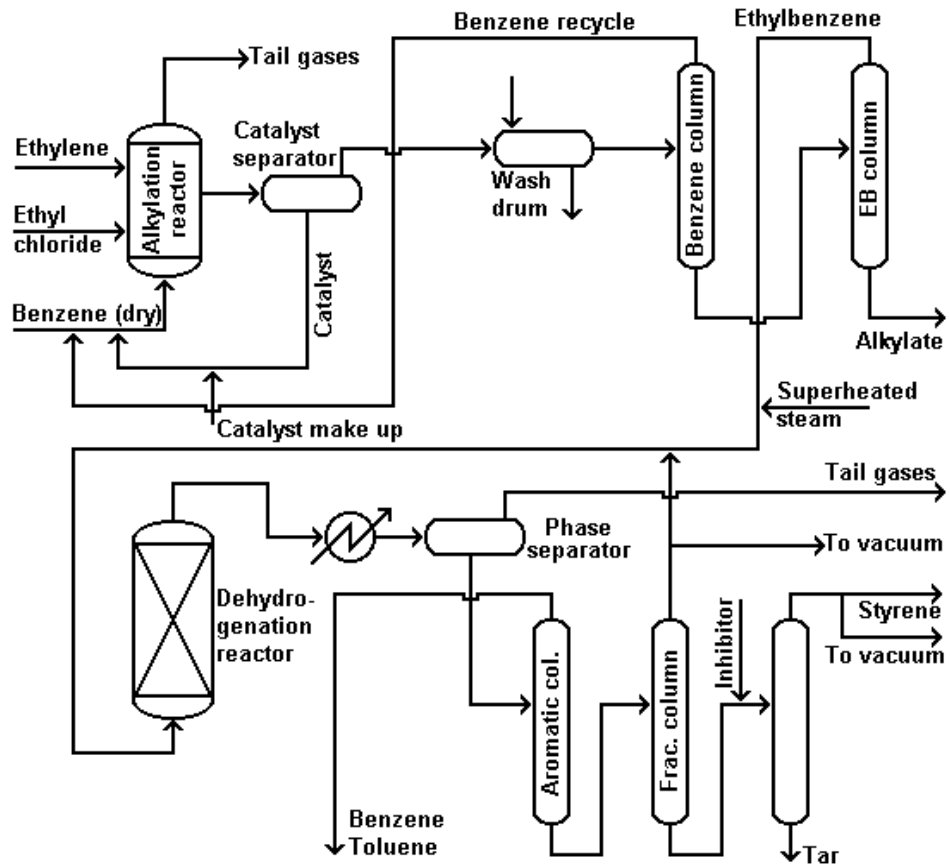
Benzene dapat dialkylasi dengan ethylene dengan menggunakan katalis aluminum achloride atau phosphoric acid yang reaksinya ditunjukkan sebagai berikut:

$$+ C_2H_4 \xrightarrow{cat} \quad C_2H_5$$

Reaksi dilakukan dalam ethyl chloride. Ethyle benzene dapat didehidrogenasi menjadi styrene.

$$C_6H_5C_2H_5 \rightarrow C_6H_5CH{=}CH_2 + H_2$$

Styrene itu sendiri biasanya dihasilkan dengan dehidrogenasi ethyl benzene dalam fase uap pada katalis ferric oxide, dengan steam digunakan sebagai diluent. Setelah effluent dari reaktor dikondensasikan dan airnya dipisahkan, crude styrene dikirim ke suatu kolom dimana benzene dan hasil samping toluene dipisahkan, kemudian dikirim ke menara ethyl benzene. Dari menara ini feed yang tidak bereaksi dikembalikan ke reaktor lagi.

Kolom terakhir adalah untuk memisahkan fraksi berat yang terbentuk karena polymerisasi. Sistem fraksinasi beroperasi pada tekanan vakum untuk menaikkan relative volatility komponen-komponen dan untuk menghindari suhu tinggi yang dapat menimbulkan polymerisasi, Penggunaan styrene secara luas adalah untuk bahan pembuatan polystyrene, styrene resin, SBR elastomer, SBR copolymer, ion exchange resin, dan lain sebagainya.

2) Polystyrene

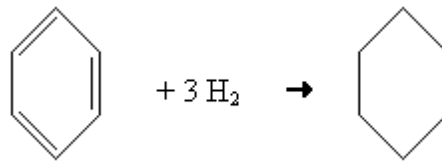
Polymerisasi styrene pada beberapa bagian dilakukan dengan cara panas (Dew process) atau dalam suspensi dengan menggunakan katalis benzoyl peroxide. Sifat utama polystyrene adalah densitasnya yang relatif rendah (1,03), bebas bau, bebas rasa dan racun. Kejelekannya adalah tidak tahan terhadap pukulan, tidak tahan terhadap bahan kimia dan tidak tahan terhadap sinar ultra violet sehingga tidak dapat digunakan diluar ruangan. Polystyrene secara luas digunakan untuk pembuatan bahan packaging, radio dan televisi, mainan dan lain sebagainya.

Gambar 16.23 Styrene recovery

3) Ion Exchange Resin

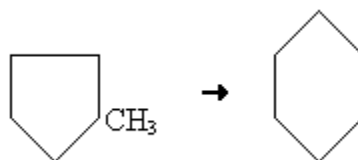
Sebagian besar resin ini adalah sulfonated copolymer dari styrene dan divinyl benzene yang digunakan untuk pelunakan air. Penggunaannya didalam industri terutama adalah untuk kation exchange. Anion exchange resin adalah juga didasarkan pada styrene polymer.

4) Cyclohexane

Catalytic hydrogenation dari benzene akan menghasilkan cyclo hexane yang reaksinya seperti berikut:

$$C_6H_6 + 3\,H_2 \rightarrow C_6H_{12}$$

Reaksi biasanya dilakukan dalam fase cair, namun hidrogenasi dalam fase uap dalakukan oleh Du Pont. Keuntungan operasi dalam fase uap adalah tidak memerlukan pemisahan katalis nickel yang tersuspensi dari aliran produk, tetapi sebaliknya operasi dalam fase uap memerlukan peralatan yang ukurannya lebih besar, khususnya reaktor. Hidrogenasi fase cair harus dilakukan pada tekanan sekitar 300 psig, sedangkan dalam fase uap hanya memerlukan tekanan 10 psig. Gas hidrogen dapat diproduksi dari proses catalytic reforming yang mengolah naphtha menjadi aromatik dalam produk gasoline. Sumber hidrogen lain adalah gas buangan dari kilang minyak mupun pabrik-pabrik kimia.

Phillip adalah satu-satunya perusahaan yang membuat cyclohexane dari fraksi minyak. Dengan pengembangan proses yang ada sebelumnya dapat dihasilkan cyclohexane dengan cara deisomerisasi methyl cyclopentane yang reaksinya seperti berikut:

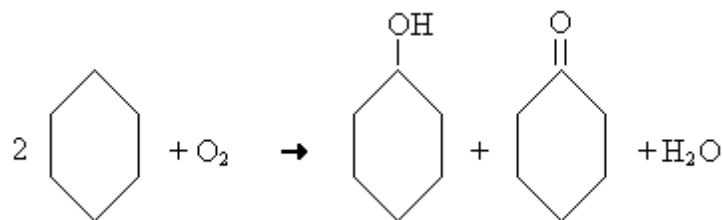
$$C_5H_9CH_3 \rightarrow C_6H_{12}$$

Cyclohexane merupakan bahan baku dalam pembuatan nylon. Jika akan dibuat nylon 66, maka cyclohexane terlebih dahulu dijadikan adipic acid, sedangkan jika akan dibuat nylon 6, maka harus terlebih dahulu dijadikan caprolactam.

5) Nylon 66

Nylon 66 dibuat dengan kondensasi hexametylene diamine (HMDA) dan adipic acid. Seluruh adipic acid yang digunakan dalam pembuatan nylon diperoleh dari cyclohexane, sedangkan HMDA dibuat dengan berbagai cara salah satu diantaranya adalah berasal dari adiponitrile.

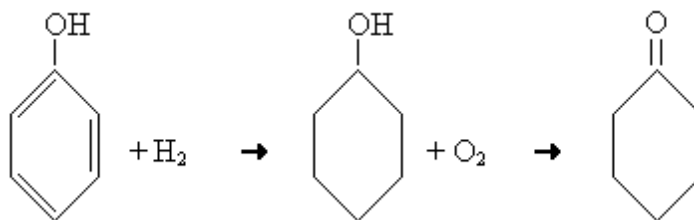
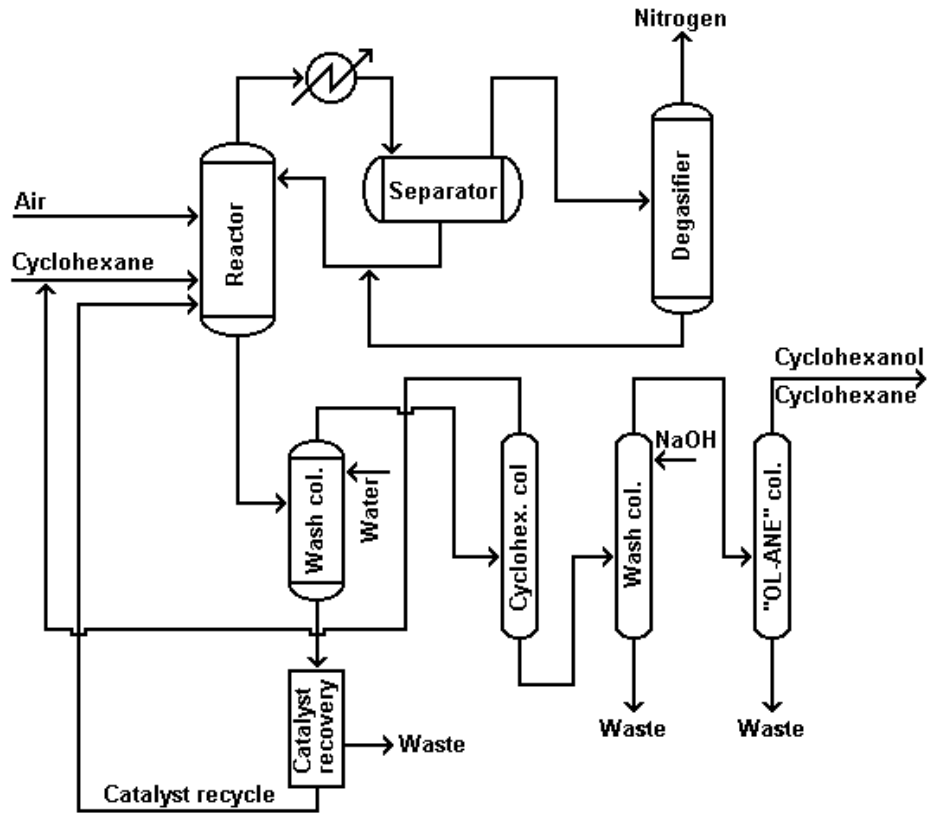
Nylon 6 dibuat dengan polycondensasi caprolactam sekurang-kurangnya ada lima proses untuk pembuatan caprolactam, empat diantaranya dimulai dari cyclohexane dan lainnya dimulai dari phenol sebagai bahan bakunya.

6) Cyclohexanol-cyclohexanon

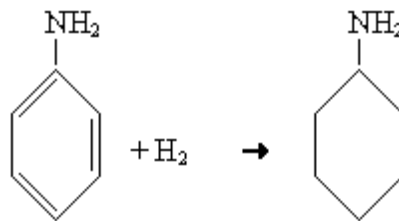
Pertama kali cyclohexane dioksidasi menjadi cyclohexanol dan cyclohexanone (dan juga dikenal sebagai "K-A oil" untuk keton-aldehyde). Campuran tersebut merupakan titik awal dalam pembuatan adipic acid dan caprolactam.

Oksidasi fase cair terjadi dengan udara pada suhu 330 ^{o}F dan tekanan sekitar 200 psig. Effluent yang berupa gas dikondensasikan untuk memisahkan cyclohexane yang

tidak bereaksi dari nitrogen, cyclohexane dikembalikan lagi sebagai feed dan effluent yang berupa cairan juga dipisahkan. Kemudian aliran produk dapat diperlakukan dalam berbagai cara. BASF Process, caustic hydrolysis pertama kali membebaskan cyclohexanol yang mungkin telah diesterifikasi oleh beberapa diacid yang terbentuk selama tahap oksidasi seperti adipic, succinic dan glutaric.

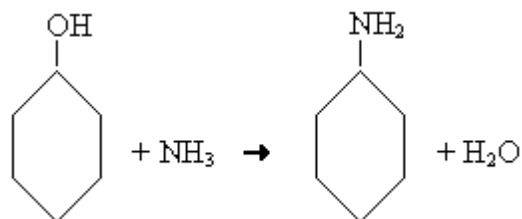
Distilasi vakum digunakan untuk memisahkan cyclohexane yang tidak bereaksi, yang kemudian dikembalikan lagi ke reaktor. Selanjutnya fraksi produk dibebaskan dari produk-produk berat dari hasil oksidasi. Teknik lain adalah dilakukan dengan menggunakan steam distillation untuk menurunkan tekanan parsial effluent dari reaktor. Bahan baku untuk pembuatan nylon 66 adalah phenol. Pertama kali dihidrogenasi menjadi cyclohexanol dan kemudian dioksidasi menjadi cyclohexanon.

$$\text{OH} \quad + H_2 \rightarrow \quad \text{OH} \quad + O_2 \rightarrow \quad \text{O}$$

Gambar 16.24 Cyclohexane oxidation

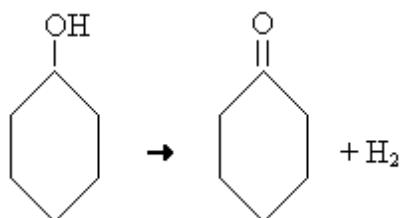
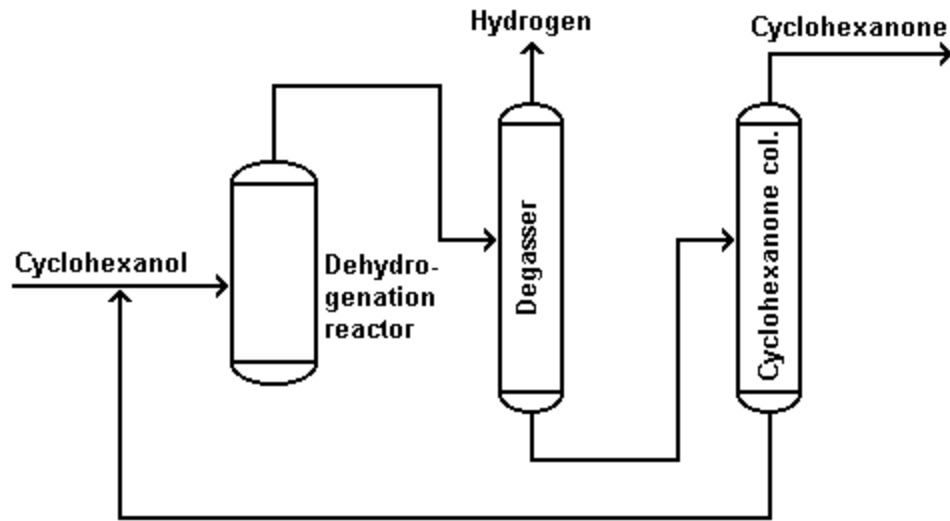
Cyclohexylamine dapat dibuat dengan cara salah satu diantaranya adalah hidrogenisasi aniline.

$NH_2 \qquad + H_2 \rightarrow \qquad NH_2$

Sekarang ini cyclohexylamine dapat dibuat berasal dari cyclohexanol kemudian direaksikan dengan ammonia. Dengan cara ini hasilnya lebih baik dibanding dari aniline.

Penggunaan cyclohexylamine secara luas adalah untuk pembuatan cyclamate, rubber accelerator, corrosion inhibitor, dan lain sebagainya.

$$C_6H_{11}OH + NH_3 \rightarrow C_6H_{11}NH_2 + H_2O$$

7) Cyclohexanone

Disamping penggunaannya sebagai solvent bahan pembuatan poly keton resin, cyclohexanone murni juga digunakan sebagai bahan pembuatan caprolactam yaitu bahan baku untuk pembuatan nylon 6. Dehidrogenasi cyclohexanol untuk mengubah seluruhnya menjadi cyclohexanone dengan reaksi seperti berikut:

$$C_6H_{11}OH \rightarrow C_6H_{10}O + H_2$$

Proses dehidrogenasi dalam fase cair (IFP) cyclohexanol menjadi cyclohexanone ditunjukkan dalam gambar 11-4. Dehidrogenasi fase uap juga dapat dilakukan, cara ini dilakukan oleh Allied Chemical yang menghasilkan caprolactam terbesar.

Gambar 16.25 Cyclohexanone

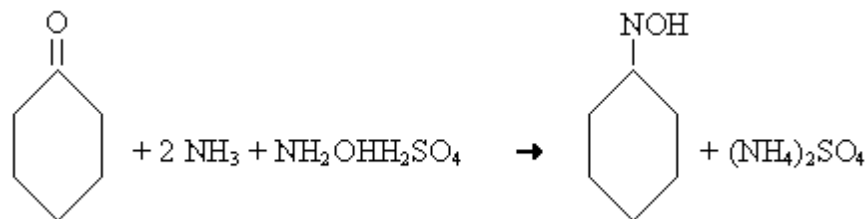
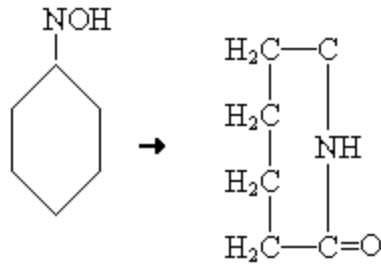
8) Caprolactam

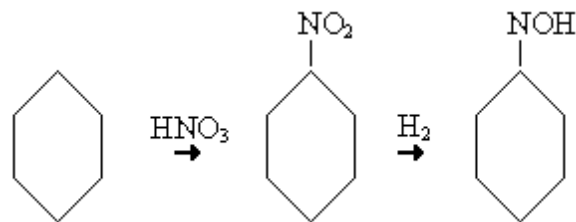
Tahap pertama didalam pembuatan caprolactam dari cyclohexanone adalah oksimasi, yang mana cyclohexanone bereaksi dengan hydroxylamine sulfate berlebihan. Fase organik dipisahkan dengan cara pengendapan dan fase anorganik diekstrak dengan cyclohexanone sebelum dikirim ke unit konsentrasi dengan menghasilkan pupuk ammonium sulfat.

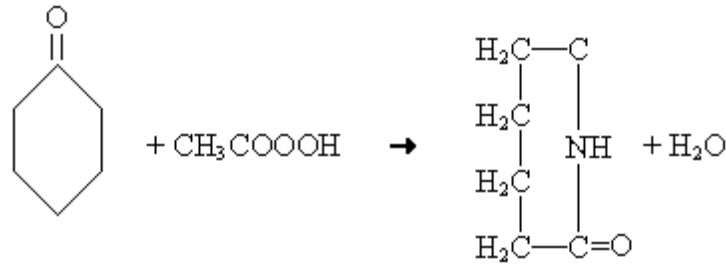
O

$$+ 2\ NH_3 + NH_2OHH_2SO_4 \rightarrow$$

NOH

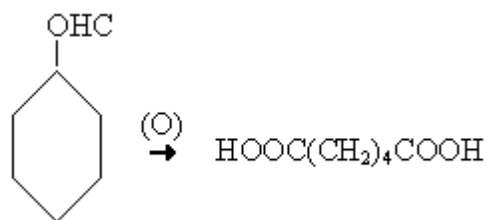
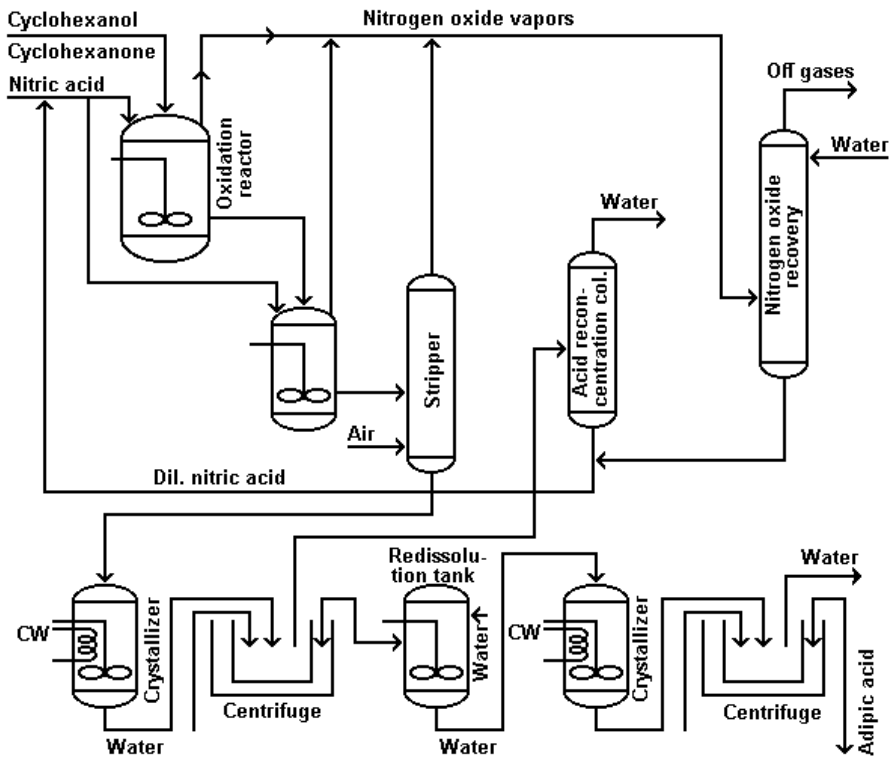
$$+ (NH_4)_2SO_4$$

H_2SO_4 berlebihan dinetralisir dengan ammonia, dan produk dipisahkan dengan cara pengendapan atau solvent extraction dengan aromatik seperti benzene.

Tidak semua proses dimulai dari cyclohexane dengan satu tahap oksidasi. Du Pont misalnya, menggunakan nitric acid untuk menghasilkan nitro cyclohexane, yang mana sebagian dihidrogenasi menjadi cyclohexane oxime dengan menggunakan katalis Zn-Cr.

Kesulitan dalam proses ini adalah sulit untuk menghindari terbentuknya cyclohexylamine yang jumlahnya cukup besar. Union Carbide telah mengembangkan proses yang dapat menghindari terbentuknya ammonium sulfat. Proses diawali dari cyclohexanone, dan dilakukan dengan oksidasi peracetic acid menjadi caprolactone yang reaksinya seperti berikut:

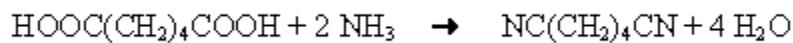
$$+ CH_3COOOH \rightarrow H_2C{-}C,\ H_2C,\ NH,\ H_2C,\ H_2C{-}C{=}O \quad + H_2O$$

9) Adipic acid

Oksidasi campuran cyclohexanol - cyclohexanone dapat diperoleh dengan mengoksidasi cyclohexane dan kemudian akan menghasilkan adipic acid diatas 90 %. Oksidasi biasanya dilakukan dengan nitric acid, meskipun ada pabrik yang dibangun dengan oksidasi udara, nitric acid masih digunakan oleh seluruh pabrik nylon. Gambar 2.26 menunjukkan proses nitric acid yang terdiri dari tiga operasi yakni: oksidasi, kristalisasi, dan nitrogen oxide recovery.

Feed dioksidasi didalam suatu deretan reaktor berpengaduk, nitrogen oxide meninggalkan bagian puncak reaktor dan menuju ke bagian recovery. Effluent ditransfer ke sebuah kristaliser, dimana adipic acid mengendap dan dipisahkan dengan cara centrifuging. Cairan induk dari centrifuging pertama terdiri dari asam nitrat encer, dan kemudian dikirim ke sebuah menara rekonsentrasi asam.

$$OHC \quad \xrightarrow{(O)} \quad HOOC(CH_2)_4COOH$$

Gambar 16.26 Adipic acid

Adipic acid secara luas digunakan sebagai bahan pembuatan nylon 66, ester untuk plasticizer, polyorethane resin, dan lain sebagainya. Nylon 66 dapat dibuat dari adipic acid didalam suatu langkah-langkah berurutan yang dimulai dengan konversi adipic acid menjadi adiponitrile dengan mereaksikan dengan ammonia.

$$HOOC(CH_2)_4COOH + 2\ NH_3 \rightarrow NC(CH_2)_4CN + 4\ H_2O$$

Reaksi dapat dilakukan dalam fase cair maupun fase uap, dan ini terjadi dalam ammonia berlebihan. Selanjutnya adiponitrile dihidrogenasi pada tekanan sekitar 300 psig menjadi hexamethylene diamine (HMD). Effluent dari reaktor dipisahkan dari solvent yang mana reaksi dilakukan dan kemudian dikirim ke suatu unit pemurnian

dimana sebagian besar tray dan reflux ratio yang tinggi diperlukan untuk menghilangkan impurities.

$$NC(CH_2)_4CN + 4\ H_2 \rightarrow H_2N(CH_2)_6NH_2$$

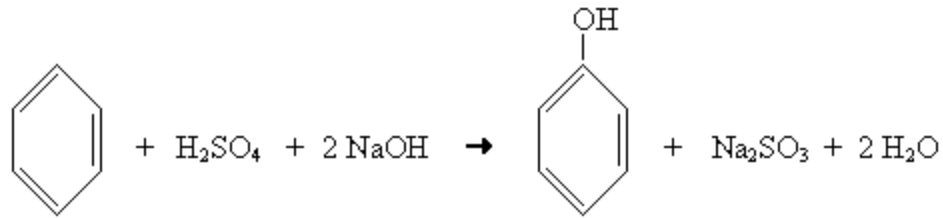
10) Phenol

Dari pertimbangan ekonomis, proses pembuatan phenol dapat dibagi dalam dua katagori. Pertama adalah didasarkan pada pemasaran hasil samping, dan yang kedua adalah sebagian produk phenol yang dapat dipasarkan. Proses-proses yang dapat menghasilkan produk samping terutama adalah cara sulfonasi yang dilakukan oleh Reichhold Chemical dan Mosanto. Hasil-hasil samping proses sulfonasi adalah sodium sulfite dan sodium sulfate yang digunakan didalam industri kertas.

Dow Process menghasilkan beberapa produk samping seperti diphenol oxide, dichloro benzene, phenylphenol, dan lain sebagainya. Karena pemasaran produk-produk tersebut terbatas, maka tidak banyak disukai. Cumene process menghasilkan acetone yang terbesar.

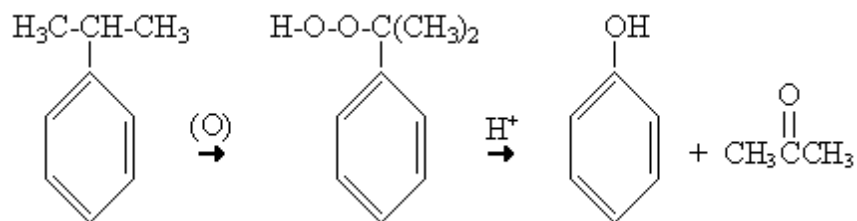
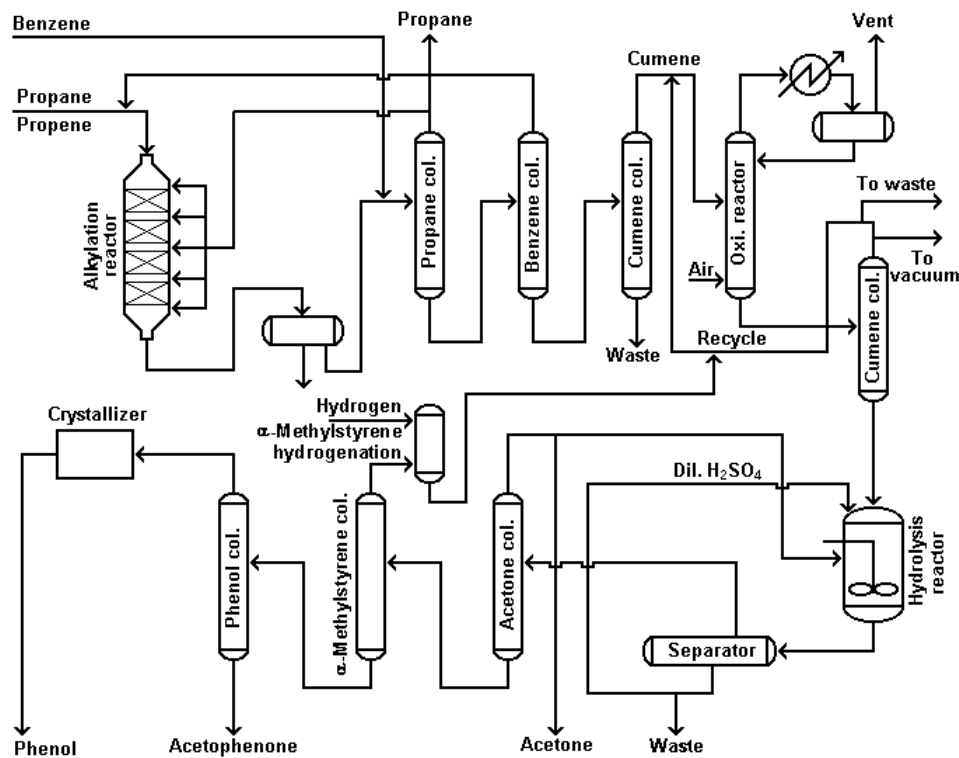
Proses sulfonasi dimulai dari sulfonasi benzene dalam fase cair menjadi benzene sulfonic acid. Kelebihan acid dinetralisir dengan caustic soda dan menghasilkan sodium sulfate. Benzene sulfonic acid dinetralisir dengan sodium sulfite (yang dihasilkan pada tingkat berikutnya) membentuk sodium benzene sulfonate dan SO_2. Akhirnya, SO_2 yang dihasilkan sepanjang tahap netralisasi digunakan untuk pengasaman sodium phenate. Operasi ini dikenal dengan istilah "Springing", yang menghasilkan phenol dan banyak sodium sulfite.

Secara keseluruhan reaksinya dapat dituliska sebagai berikut:

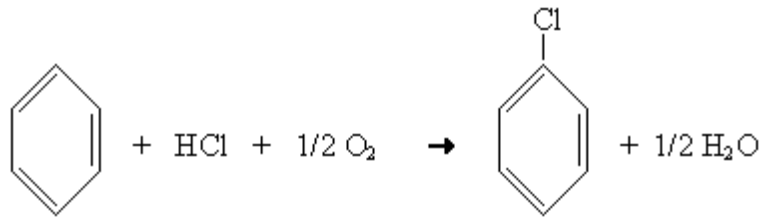
$$C_6H_6 + H_2SO_4 + 2\,NaOH \rightarrow C_6H_5OH + Na_2SO_3 + 2\,H_2O$$

Proses-proses hasil samping yang paling penting adalah cara Cumene. Cumene dibuat dengan alkylasi benzene dengan propylene dan menggunakan katalis aluminium chloride atau phosphoric acid sebagai katalis alkylasi.

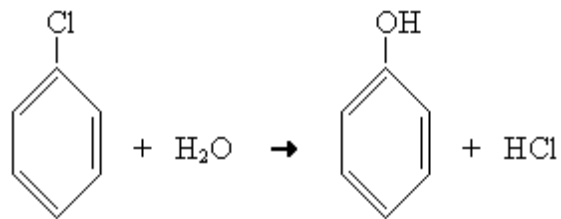
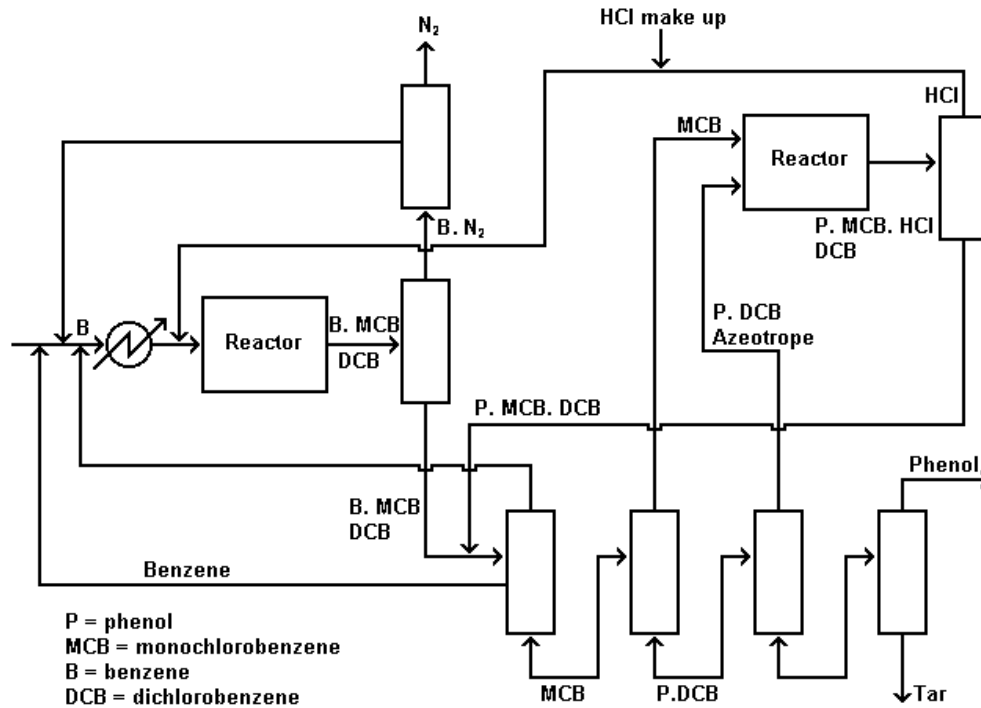
Cumene dioksidasi dengan udara didalam suatu alkaline medium, sering adanya fatty amine yang bereaksi sebagai promoter. Cumene hydroperokside yang dihasilkan dikomposisikan menjadi phenol dan acetone pada suhu 140 ^oF dengan hidrolisa asam sulfat encer didalam bejana berpengaduk.

Suatu recycle yang besar apakah dari phenol atau acetone dilakukan untuk menjaga konsentrasi peroxide turun sampai sekitar 1 %, yang tujuannya untuk menghindari bahaya peledakan. Effluent dari reaktor diendapkan ke dalam fase air yang mengembalikannya ke cleavage reactor, dan suatu fase organik yang kemudian dicuci dengan air untuk menghilangkan asam dan akhirnya di kirim ke unit pemurnian. Pertama kali, acetone dipisahkan dan dikirim ke suatu menara dimana ia dipisahkan dari mesity oxide. Kemudian ke dua menara vakum untuk memisahkan cumene pertama, yang selanjutnya di kembalikan lagi.

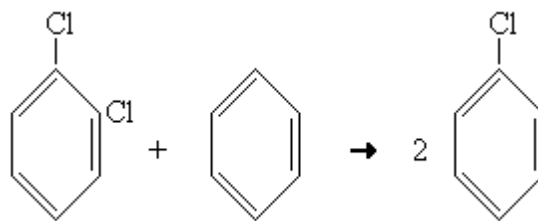
$$C_6H_5\text{-}CH(CH_3)_2 \xrightarrow{(O)} C_6H_5\text{-}C(CH_3)_2\text{-}O\text{-}O\text{-}H \xrightarrow{H^+} C_6H_5OH + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$$

Phenol diperoleh sebagai hasil puncak dari menara vakum dengan kristalisasi. Hasil bottom berupa tar yang mengandung acetophenone yang dapat juga diambil jika dikehendaki. Proses pembuatan phenol dengan cara cumene ditunjukkan dalam gambar 11-6.

Gambar 16.27 Phenol (cara Cumene)

Modifikasi dari Raschig process yang dikembangkan oleh Hooker, mulai dari oxychloronasi benzene menjadi monochloro benzene, dichloro benzene ditunjukkan dalam reaksi berikut:

$$C_6H_6 + HCl + 1/2\, O_2 \rightarrow C_6H_5Cl + 1/2\, H_2O$$

Effluent dari reaktor menuju ke unit fraksinasi dimana benzene yang tidak bereaksi dipisahkan dan dikembalikan.

$$C_6H_5Cl + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + HCl$$

Aliran chloro benzene dicampur dengan effluent dari reaktor kedua yang mana hidrolisa terjadi, dan selanjunta dikirim ke sistem fraksinasi dimana ada tiga aliran utama yang dihasilkan yakni phenol, monochloro benzene yang tidak bereaksi, dan phenol dichloro benzene azeotrope yang juga dikembalikan ke reaktor kedua.

Gambar 16.28 Phenol (modifikasi Raschig process)

Pembentukan produk samping dapat dihindari karena katalis hidrolisa juga mendorong reaksi seperti berikut:

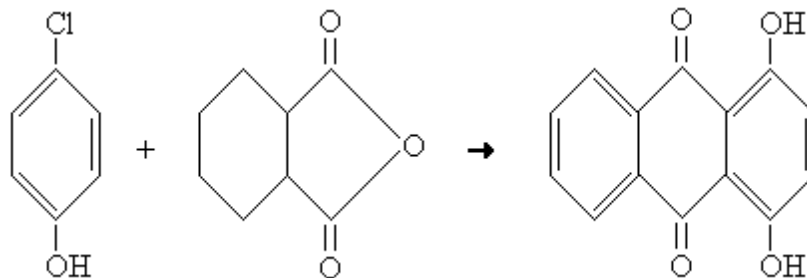
$$C_6H_4Cl_2 + C_6H_6 \rightarrow 2\ C_6H_5Cl$$

Penggunaan phenol secara luas adalah untuk pembuatan phenolic resin, Bisphenol A, Caprolactam, Adipic acid, Surfactant, dal lain sebagainya.

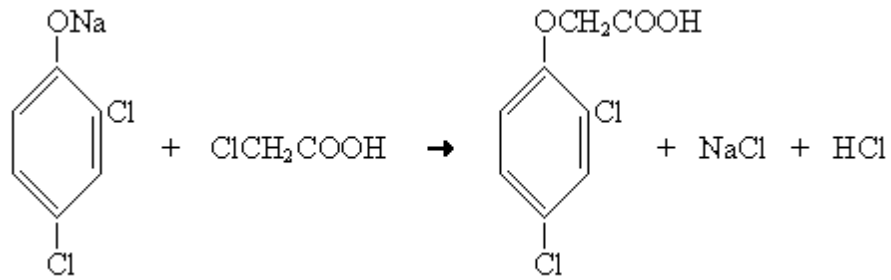
11) Phenolic Resin

Pemakaian phenol terutama adalah untuk memproduksi phenol formaldehyde resine. Phenol dan formaldehyde dapat digabung dalam acid medium dengan menggunakan mol-ratio (perbandingan molekul) sedikit lebih kecil dari 1 : 1. Dengan cara ini akan menghasilkan linear polymer hexamethylene tetramine. Resin tersebut dikenal dengan nama "novolaks".

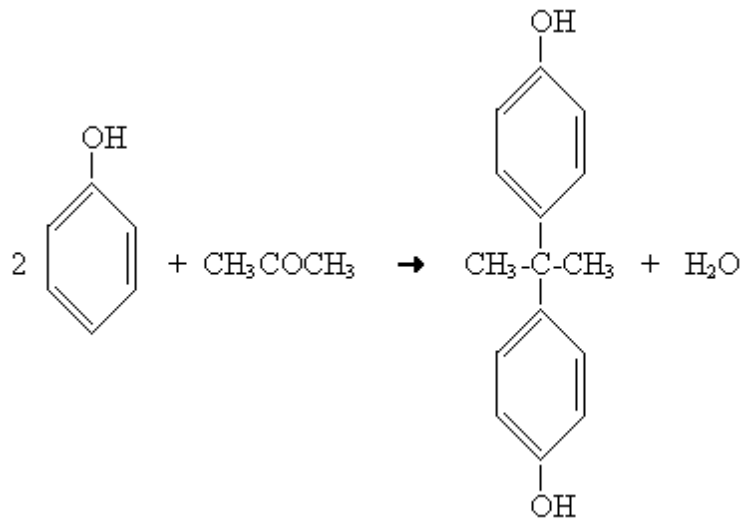
Pada mol-ratio 1,8 : 1 (formaldehyde : phenol) akan menghasilkan resin yang dikenal dengan nama "resol". Molding powder dan foundry resin adalah novolaks, bonding dan laminating resin adalah resol.

12) Chloronated Phenol

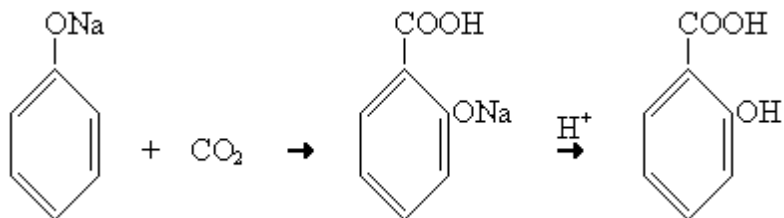
Turunan chlorinasi phenol adalah p-chlorophenol, pentachloro phenol dan 2,4-dichloro benzene. p-chlorophenol adalah suatu intermediate untuk produksi quinizarin, yaitu bahan baku untuk anthraquinone dyes.

Para-chlorophenol adalah juga salah satu dari bahan baku untuk wool yang dikenal dengan sebutan Mitin FF. 2,4-Dchlorophenol adalah suatu intermediate untuk pembuatan 2,4-D (2,4-Dichlorophenoxy acetic acid), dibuat dengan mereaksikan sodium phenate dengan monochloro acetic acid:

$$C_6H_3Cl_2ONa + ClCH_2COOH \rightarrow C_6H_3Cl_2OCH_2COOH + NaCl + HCl$$

13) Bisphenol A

Phenol dan acetone bereaksi dengan katalis asam membentuk phnylol propane, juga dikenal sebagai bisphenol A.

$$2\ C_6H_5OH + CH_3COCH_3 \rightarrow CH_3\text{-}C(C_6H_4OH)_2\text{-}CH_3 + H_2O$$

Produksi bisphenol A adalah suatu proses yang nyaman, karena sejumlah isomer dan tri- atau mono-hydroxy terbentuk sebagai hasil sampingannya. Sementara produk yang mengandung impurities tersebut cocok untuk membuat epoxy resin.

14) Salicylic acid

Produksi salicylic acid masih mengikuti Kolbe Synthesis untuk membuat carboxylic acid dari senyawa aryl hydroxy.

Salicylic acid banyak digunakan didalam pembuatan aspirin. Methyl salicylate, methyl ester dari salicylic acid adalah juga dikenal sebagai "oil of winter green" dan digunakan sebagai pencuci mulut serta bahan makanan tertentu. Salicylate lain digunakan sebagai anti oxidant dan UV protector, diantaranya adalah t-butyl dan phenyl salicylate ("salol").

15) Monochloro Benzene

Disamping penggunaannya sebagai intermediate didalam pembuatan phenol, aniline dan DDT, monochlorobenzene mempunyai sejumlah penggunaan yang penting yaitu sebagai solvent dan intermediate. Monochlorobenzene dan o-dichlorobenzene keduanya digunakan secara luas sebagai solvent yang mana reaksi phosgenasi terjadi.

16) Nitrochloro Benzene

Chlorobenzene dapat dinitrasi dalam suatu campuran nitric acid dan sulfuric acid, dan menghasilkan 30 % ortho- dan 70 % para-nitro chloro benzene. Kedua isomer ini

dipisahkan dengan cara kristalisasi. Penggunaan nitro chlorobenzene secara luas adalah untuk membuat p-nitroaniline, sulfur dyes, p-phenetidine dan lain sebagainya.

17) p-Nitroaniline

p-Nitroaniline benzene bereaksi dengan amoonia membentuk p-nitro aniline, yaitu suatu intermediate untuk dyes. Penggunaan terakhir produk ini adalah sebagai intermediate untuk pembuatan beberapa antioxidant dan antiozonant. Bahan tersebut dibuat pertama kali dengan mereaksikan p-nitroaniline dengan alkohol atau ketone, dan kemudian sec-butyl-p-phenylene diamine, yaitu antioxidant untuk gasoline. Senyawa-senyawa sejenis ini juga banyak digunakan sebagai rubber antiozonant.

18) Polyester resine

Polyester dapat dibuat dengan mereaksikan antara beberapa dicarboxylic acid dan difunctional alcohol. Polyester dapat dibuat dengan tiga macam polymer.

(1). Alkyl resin, dibuat dengan mereaksikan dicarboxylic acid jenuh, biasanya phthalic anhydride, dengan trifucntional alcohol, yang paling umum adalah glycerine.

Kelompok extra -OH diesterifikasi dengan suatu monofunctional acid.

(2). Polyester fiber and film, dibuat dari linear condensation polymer, terephthalic acid, atau methyl ester dan ethylene glycol. Polymer yang dihasilkan adalah thermoplastic dan dapat dibentuk dengan cara yang sama seperti nylon.

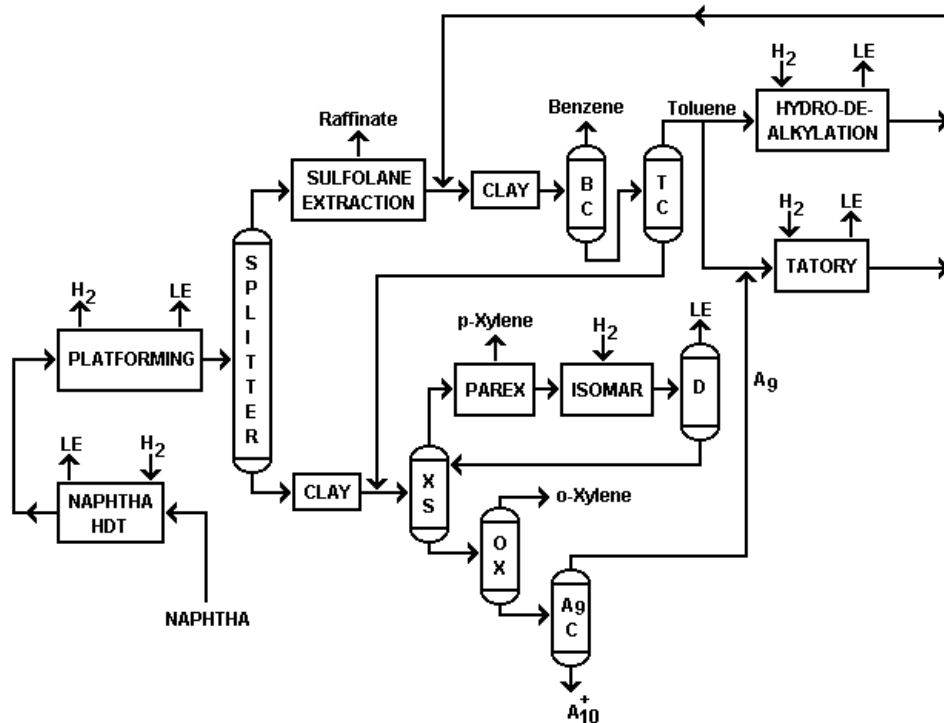
(3). Polyester resin, adalah polymer dengan ikatan silang melingkar. Polymer ini dibuat dengan mereaksikan phthalic, isophthalic jenuh (maleic anhydride tak jenuh) dan dicarboxylic acid dengan suatu difunctional alcohol seperti propylene glycol.

Polyester resin sering dimodifikasi dengan copolymerisasi dengan monomer lain. Karena kebanyakan polyester dijual untuk bahan konstruksi seperti perahu dan peralatan proses, maka harus mempunyai kekuatan yang tinggi, dan biasanya dikuatkan dengan glass fiber.

19) Para-Xylene

Para-xylene merupakan bahan baku untuk pembuatan therepthalic acid yang setelah dimurnikan dibuat dalam bentuk bubuk dengan nama Purified Therepthalic Acid (PTA).

Dalam industri serat synthetis bubuk PTA di polimerisasi melalui proses polykondensasi yang kemudian melalui proses extraksi dibentuk menjadi serat synthetis. Serat synthetis merupakan bahan baku industri tekstil hilir yang memproduksi produk-produk tekstil.

Proses pembuatan para-xylene dari fraksi minyak (naphtha) ditunjukkan dalam gambar 16.29.

Gambar 16.29 Proses pembuatan para-xylene (UOP Process)

Beberapa unit proses yang terlibat dalam pembuatan para-xylene yang dikembangkan oleh UOP meliput:

❖ **Naphtha Hydrotreating (NHT) Unit**

Heavy naphtha dari crude distilling unit (yang disebut Sour Naphtha) masih banyak mengandung senyawa-senyawa sulfur, nitrogen, oksigen, halida dan sebagainya. Didalam unit ini senyawa-senyawa tersebut didihilangkan dengan cara hidrogenasi. Tujuan penghilangan senyawa-senyawa tersebut untuk mengurangi atau mencegah terjadinya peracunan katalis di platforming unit.

Gas hydrogen yang digunakan diharapkan mempunyai komposisi sebagai berikut:

Components, % Volume	Approximate purity
H_2	90,36
C_1	2,95
C_2	2,04
C_3	1,54
C_4	0,91
C_5	2,00
HCl (ppm vol)	-
H_2O	-
Berat molekul	5,97
Specific Gravity	0,205

Sweet naphtha yang dihasilkan diharapkan memenuhi spesifikasi sebagai berikut:

- Density (kg/dm^3, 15/6 ^{o}C) : 0,766
- Berat molekul : 102,3
- Sulfur content, ppm. wt : 0,5 max
- Nitrogen content, ppm. wt : 0,5 max
- Bromine Number : 1,0 max

❖ **CCR / Platforming Unit**

Unit ini berfungsi untuk mengubah senyawa paraffinic dan naphthenic yang terdapat dalam heavy naphtha menjadi senyawa aromatic yang maksimum untuk dijadikan para-xylene dan benzene pada proses berikutnya.

Hasil utama dari unit ini disebut platformat yang disertai hasil ikutan yang lain berupa hydrogen rich gas dan LPG. Hydrogen rich gas selanjutnya akan dipergunakan di unit-unit yang memerlukan seperti naphtha hydro treater, tatory dan isomar. LPG dipisahkan dari platformate dalam debutanizer column, hasil dari bottom debutanizer column dipisahkan didalam platformer deheptanizer untuk memisahkan fraksi benzene/toluene dan xylene. Untuk reaksi pengubahan paraffine dan naphthene menjadi aromatic digunakan katalis yang dapat diregenerasi setiap saat dalam Continous Catalist Regeneration (CCR) unit.

❖ **Sulfolane Unit**

Sulfolane unit berfungsi untuk memisahkan senyawa-senyawa benzene, toluene dan aromatic dengan kemurnian yang tinggi. Feednya berupa light reformate, benzene dari tatory extract. Metoda proses yang digunakan adalah extraksi dengan menggunakan solvent jenis sulfolane yang pada dasarnya memisahkan campuran antara paraffine dan aromatic.

Aromatic yang terlarut kedalam solvent (extract) dapat dipisahkan dengan mudah melalui proses stripping fractionator. Dengan bantuan stipping steam solvent yang masih tertinggal dapat dibersihkan, sehingga akan didapat produk campuran benzene dan toluene dengan kemurnian yang tinggi.

❖ **Tatory Unit**

Tatory unit berfungsi untuk mengkonversi toluene dan C_9 aromatic menjadi gugus xylene dan benzene dengan pertolongan hydrogen yang dihasilkan dari platforming

unit. Dengan adanya tatory unit ini produksi para-xylene dapat dicapai secara maksimum dan ini merupakan salah satu tujuan untuk mendapatkan para-xylene dengan yield yang tinggi pada para-xylene plant. Feed stock untuk tatory unit adalah toluene dari benzene/toluene column, C_9 dari heavy aromatic column unit dan finishing column unit.

❖ **Xylene Fractionation Unit**

Xylene fractionation unit mengolah tiga feed yang difraksinasikan menjadi dua produk. Feed stock tersebut adalah berupa:

- Platformat dari plate forming unit.
- Bottom deheptanizer isomar unit.
- Bottom toluene column sulfolane unit.

Xylene fractionation unit menghasilkan feed untuk parex unit (campuran antara para-xylene, ortho-xylene, metha-xylene, ethyl benzene dan sedikit C_8 naphthene) dan heavy aromatic.

Heavy aromatic dipisahkan antara C_9 aromatic untuk feed tatory unit dan heavy aromatic column C_{10}^+ aromatic dialirkan ke fuel oil component.

❖ **Parex Unit**

Proses parex mulai dikembangkan secara komersial sejak tahun 1972. Proses parex ialah suatu proses pemisahan secara kontinyu dengan menggunakan metoda adsorbsi. Proses adsorpsi pada parex unit bertujuan untuk memisahkan secara selktif.

Para-xylene dari campuran ortho-xylene, metha-xylene, ethyl benzene dan non aromatic hydrocarbon yang lain. Proses adsorpsi pada parex unit menggunakan adsorbent padat (solid adsorbent), desorbent liquid dan pengatur aliran pada

masing-masing bed yang disebut rotary valve. Produk yang dihasilkan disebut extract yaitu fraksi yang banyak mengandung para-xylene, dan raffinate yaitu fraksi yang mengandung ortho-xylene dan metha-xylene, ethyl benzene dan non aromatic hydrocarbon yang lain.

Raffinat yang dihasilkan selanjutnya sebagai umpan isomar unit. Sedangkan extract yang terdiri dari campuran para-xylene dan desorbent dipisahkan untuk mendapatkan para-xylene dalam desorbent filter dan fraksionator akhir (finishing column). Campuran toluene dan fraksi-fraksi ringan lainnya diproses kembali kedalam tatory unit.

❖ **Isomar Unit**

Para-xylene dipisahkan dari campuran C_8 aromatic di parex unit, dan parex raffinate yang merupakan non-equilibrium mixed xylenes kemudian diisomerisasikan di isomar unit, dimana kesetimbangan antara para-xylene, ortho-xylene, metha-xylene akan dicapai kembali. Didalam reaktor isomar ethylene benzene juga akan dikonversikan menjadi ketiga macam xylene isomar, dan cracking senyawa-senyawa jenuh.

Fungsi utama isomar unit adalah untuk mencapai "near equilibrium distribution" dari berbagai C_8 aromatic isomar dari feed yang telah dikeluarkan para-xylene-nya (para-xylene depleted). Katalis yang digunakan didalam isomar unit merupakan bi-fungsional sprical catalist yang mengandung acid sites (zeolite) dan metal sites (platinum).

Feed untuk isomar unit berupa para-xylene depleted raffinate dari parex unit. Feed yang berupa cairan ini dicampur dengan recycle gas yang kaya akan hydrogen (H_2) diuapkan dan kemudian dimasukkan kedalam fixed bed radial flow reactor. Effluent dari reaktor dikondensasikan untuk memisahkan recycle gas dari produk cair.

7. Produk petrokimia

a. Tujuan Kegiatan Pemelajaran

Setelah mempelajari kegiatan belajar 7 diharapkan siswa dapat :

- Menjelaskan proses pembuatan produk petrokimia
- Menjelaskan kegunaan produk petrokimia

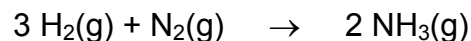
b. Sifat dan Kegunaan Produk Petrokimia

Berbagai jenis bahan produk petrokimia telah digambarkan sebagai pohon industri petrokimia yang diuraikan dalam kegiatan belajar 2. Pada kegiatan belajar 7 ini akan diuraikan secara singkat tentang cara pembuatan, sifat dan penggunaannya berbagai produk petrokimia yang kita jumpai dalam kehidupan sehari – hari.

1) Ammonia [NH_3]

Pembuatan:

Bahan baku dari gas alam dan udara, melalui reformasi gas alam menghasilkan gas synthesis yang diantaranya adalah hidrogen. Nitrogen yang dipisahkan dari udara direaksikan dengan hidrogen membentuk ammonia pada tekanan 100 - 300 atm dan suhu 400 - 500 ^oC.

$$3\ H_2(g) + N_2(g) \rightarrow 2\ NH_3(g)$$

Sifat:

- Gas tidak berwarna, berbau tajam.
- Titik didih : -33,4 ^oC
- Titik leleh : -77,7 ^oC
- Kelarutan: Larut dalam air, 700 volume gas ammonia larit dalam 1 volume air.
- Pada suhu kamar tekanan yang diperlukan untuk mencairkan gas ammonia sekitar sekitar 12 atm.

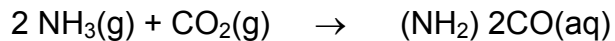
Penggunaan:

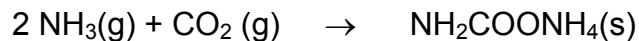
- Fertilizer : 80%
- Fiber and plastic : 10%
- Bahan explosive : 5%
- Lain-lain : 5%

2) Urea [NH_2CONH_2]

Pembuatan:

Bahan baku yang digunakan dapat berupa Kalsium sianida dan air atau ammonia dan karbondiokasida. Secara komersial, urea dibuat dengan mereaksika ammonia dengan karbon dioksida yang reaksinya seperti berikut:

$$2\ NH_3(g) + CO_2(g) \rightarrow (NH_2)\ 2CO(aq)$$

Reaksi dibagi dalam dua tahap, tahap pertama pembentukan ammonium carbamate (NH_2COONH_4) dari ammonia dan karbon dioksida pada tekanan 100 - 200 atm.

$$2\ NH_3(g) + CO_2\ (g) \rightarrow NH_2COONH_4(s)$$

Reaksi tahap kedua adalah dekomposisi ammonium carbamate menjadi urea pada suhu 190 ^oC dengan yield 50 - 75% urea.

$$NH_2COONH_4(s) \rightarrow (NH_2)\ 2CO(aq) + H_2O(l)$$

Sifat:

- Kristal padat atau serbuk berwarna putih.
- Titik leleh : 135 ^oC.
- Hygroscopic (cenderung menyerap uap air) dan mudah larut dalam air (108 g urea/100 g air pada 25 ^oC).

Penggunaan:

- Fertlizer : 80%
- Animal feed : 10%
- Plastic and adhesive : 5%
- Lain-lain : 5%

3) Ammonium nitrat [NH_4NO_3]

Pembuatan:

Ammonium nitrae dibuat dengan mereaksikan ammonia dengan asam nitrat sebagai berikut:

$$NH_3(g) + HNO_3(aq) \rightarrow NH_4NO_3(aq)$$

Banyak proses yang dapat digunakan untuk membuat ammonium nitrat, tetapi yang paling umum adalah apa yang disebut ***"prilling process"***. Uap ammonia dicampur dengan asam nitrat didalam sebuah reaktor yang terbuat dari stainless steel. Karena reaksi eksotermis, maka timbul panas. Panas yang timbul menyebabkan larutan

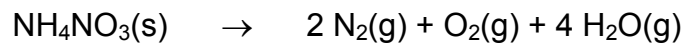
mendidih dan lebih pekat. Selanjutnya larutan dipekatkan lagi dengan cara vakum, larutan pekat didinginkan dan dikeringkan sehingga membentuk ammonium nitrat yang berbentuk pellet.

Sifat:

- Ammonium nitrat berwarna putih, berbentuk padat dan higroskopis.
- Titik leleh : 169,6 ^oC.
- Kelarutan : larut dalam air (118 g per 100 g H_2O pada 0 ^oC.
- Jika dipanaskan pada suhu antara 200 ^oC dan 260 ^oC akan mengurai seperti berikut:

$$NH_4NO_3(s) \rightarrow N_2O\ (g) + 2\ H_2O(g)$$

Diatas 300 ^oC mengurai seperti berikut:

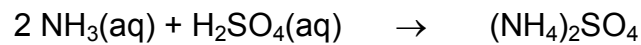
$$NH_4NO_3(s) \rightarrow 2\ N_2(g) + O_2(g) + 4\ H_2O(g)$$

Penggunaan:

- Fertlizer : 82%
- Explosive : 18%

4) Ammonium sulfat [$(NH_4)_2SO_4$]

Pembuatan:

Ammonium sulfat dibuat dengan mereaksikan ammonia dan asam sulfat didalam sebuah reaktor yang reaksinya seperti berikut:

$$2\ NH_3(aq) + H_2SO_4(aq) \rightarrow (NH_4)_2SO_4$$

Sifat:

- Berbentuk kristal berwarna putih, dan mengurai jika dipanasi pada suhu 513^{O}C.
- Larut didalam air tetapi sulit larut dalam alkohol.

Penggunaan:

- Fertilizer : 97%
- Lain-lain : 3%

5) Acrylonitrile [CH_2CHCN]

Pembuatan:

Acrylonitrile dibuat dengan cara amoksidasi propylene, dimana campuran propylene, ammonia dan udara dipanaskan pada suatu katalis yang reaksinya seperti berikut:

$$2\ CH_2CHCH_3 + 2\ NH_3 + 3\ O_2 \rightarrow 2\ CH_2CHCN + 6\ H_2O$$

Katalis yang digunakan adalah phosphomolybdate dengan hasil reaksi sekitar 70%.

Sifat:

- Acrylonitrile adalah cairan tidak berwarna dan mudah terbakar.
- Kelarutan: larut didalam ethanol, ether, karbon disulfida dan hampir semua solvent organik.

Penggunaan:

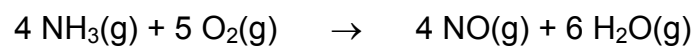
- Acrylic fiber : 55%
- Plastic : 20%
- Rubber : 5%
- Resin : 20%
-

6) Nitric acid [HNO_3]

Pembuatan:

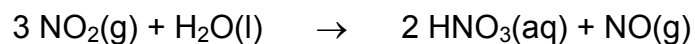
Ntiric asid (asam nitrat) dibuat dengan melalui beberapa tahapan reaksi oksidasi dan hidrasi ammonia yang dikenal dengan Ostwald process.

Tahap pertama adalah campuran 9 - 11% ammonia dalam udara dilewatkan pada sebuah lapisan platinum-rhodium pada suhu 900 ^{o}C dan tekanan 8 - 10 atm.

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$$

NO yang terbentuk dioksidasi lebih lanjut membentuk NO_2

$$2\ NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ NO_2(g)$$

Selanjutnya melalui proses hidrasi membentuk HNO_3

$$3\ NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2\ HNO_3(aq) + NO(g)$$

Sifat:

- Nitric acid adalah cairan tak berwarna dan sebagai oksidator kuat.
- Titik didih : 82,6 ^oC
- Titik leleh : 41,6 ^oC
- Densitas : 1,51 g/cc
- Campuran dalam perbandingan 1 : 3 (HNO_3 terhadap HCl) disebut aqua regia yang dapat melarutkan emas dan platium.

Penggunaan:

- Fertilizer : 65%
- Explosive : 25%
- Lain-lain : 10%

7) Methanol [CH_3OH]

Pembuatan:

Methanol banyak dibuat dari gas synthesis dengan perbandingan dua volume H2 dan satu volume CO.

$$CO(g) + 2\ H_2(g) \rightarrow CH_3OH(g)$$

Reaksi terjadi pada tekanan 250 - 350 atm dan suhu 300 - 400 ^oC dengan katalis oksida Zn dicampur dengan sedikit oksida Mg, Al atau Cr.

Sifat:

- Methanol adalah cairan tak berwarna, mudah menguap dan terbakar pada suhu kamar.
- Titik didih : 64,6 ^oC
- Titik beku : -97,6 ^oC
- Kelarutan : larut dalam air

Penggunaan:

- Polymer untuk adhesive fiber dan plastic : 50%
- Bahan bakar dan additive : 30%
- Lain-lain : 20%

8) Formaldehyde [CH_2O]

Pembuatan:

Formaldehyde dibuat melalui reaksi fase gas dari methanol dan udara(O_2) secara eksotermis.

$$CH_3OH(g) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow CH_2O(g) + H_2O(g)$$

Disamping itu juga dapat dibuat melalui proses dehidrogenasi secara endotermis.

$$CH_3OH(g) \rightarrow CH_2O(g) + H_2(g)$$

Metoda terakhir yang dikembangkan adalah oksidasi-dehidrogenasi. Pada proses oksidasi menggunakan katalis oksida molybdenum, besi atau vanadium, sedangkan pada proses oksidasi-dehidrogenasi menggunakan katalis copper atau silver dalam bentuk serbuk metal.

Untuk kedua metoda ini campuran methanol dan udara (50 - 70% volume udara) pertama-tama dipanaskan pada suhu 100 - 300 ^oC. Untuk proses oksidasi-dehidrogenasi dipanaskan pada suhu 450 - 900 ^oC.

Sifat:

- Formaldehyde murni adalah gas tidak berwarna pada suhu kamar dan berbau tajam.
- Titik didih : -21 ^oC
- Tititk leleh : -92 ^oC
- Kelarutan : Larut dalam air dan solvent (methanol dan ethanol).
- Dalam bentuk gas atau cairan, molekul-molekul formaldehyde cenderung membentuk oligomer dengan formula -[-O-CH_2-]- (trioxane) atau H-[-O-CH_2-]-OH (para formaldehyde, n = 8 - 50)

Penggunaan:

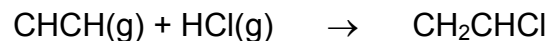
- Lebih dari separo formaldehyde yang dihasilkan digunakan untuk membuat adhesive polymeric resin dengan mereaksikan formaldehyde dengan phenol, urea dan melamin ($C_3N_6H_6$). Rincian penggunaannya:
- Adhesive : 60%
- Plastic : 15%
- Lain-lain : 25%

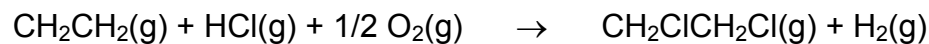
- Resin yang dibentuk dengan phenol berwarna gelap dan tahan terhadap panas, air dan senyawa kimia.
- Penggunaan yang utama resin ini adalah sebagai bahan perekat kayu.

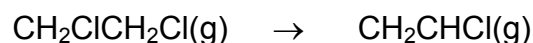
9) Vinyl chloride [CH2CHCl]

Pembuatan:

Vinyl chloride dapat dibuat melalui reaksi adisi HCl dengan acetylene dengan menggunakan katalis $HgCl_2$ pada suhu 150 ^oC.

$$CHCH(g) + HCl(g) \rightarrow CH_2CHCl$$

Vinyl chloride juga dapat dibuat melalui proses oksikhlorinasi ethylene. Dalam proses ini ethylene bereaksi dengan HCl dan oksigen dengan menggunakan katalis $CuCl_2$ yang disupport KCl pada suhu 300 ^oC membentuk ethylene dichloride dan air.

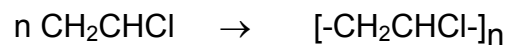
$$CH_2CH_2(g) + HCl(g) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow CH_2ClCH_2Cl(g) + H_2(g)$$

Selanjutnya ethylene dichloride yang terbentuk dikonversikan menjadi vinylchloride dengan cara pirolisa pada suhu 500 ^oC, dan HCl yang dihasilkan disirkulasikan kembali ke reaktor oksikhlorinasi.

$$CH_2ClCH_2Cl(g) \rightarrow CH_2CHCl(g)$$

Sifat:

- Vinyl chloride adalah gas yang tidak berwarna dan cukup stabil.
- Titik didih : -13,4 ^{o}C
- Titik leleh : -153,8 ^{o}C
- Kelarutan : larut dalam ether, ethanol dan carbon tetra chloride, dan sedikit larut dalam air.
- Toxicity : carcinogenic potential, dan direkomendasi nilai ambangnya dibawah 5 ppm.

Penggunaan:

- Penggunaan yang terbesar sekitar 90% adalah sebagai bahan pembuatan polyvinyl chloride.

$$n\ CH_2CHCl \rightarrow [-CH_2CHCl-]_n$$

- Polyvinyl chloride adalah bahan yang digunakan untuk pembuatan pipa, floor tile (ubin lantai), pakaian, dll. Penggunaan lain adalah sebagai comonomer dalam pembuatan copolymer dari vinyl chloride-vinyl acetate.
- Jenis solvent yang dapat dibuat dari vinyl chloride adalah 1,1,1-trichloroethane.

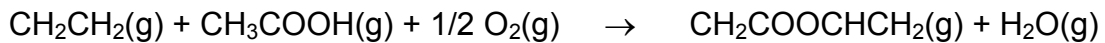
10) Vinyl acetate [$CH_3COOCHCH_2$]

Pembuatan:

Vinyl acetate dapat dibuat dari reaksi adisi dari acetic acid dan acetylene dengan menggunakan katalis Zn.

$$CH_2COOH(g) + CHCH(g) \rightarrow CH_2COOCHCH_2(g)$$

Disamping itu, vinyl acetate juga dapat dibuat dari asam acetate, ethylene dan oksigen dengan menggunakan katalis garam palladium.

$$CH_2CH_2(g) + CH_3COOH(g) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow CH_2COOCHCH_2(g) + H_2O(g)$$

Ethylene diuapkan pada suhu 120 ^oC bersama-sama dengan acetic acid membentuk uap campuran yang kemudian dipanaskan hingga suhunya mencapai 150 - 200 ^oC, dan selanjutnya dicampur dengan oksigen. Campuran tersebut dimasukkan kedalam reactor yang suhunya dijaga tetap 150 - 200 ^oC pada tekanan 5 - 10 atm. Disini reactant diubah menjadi vinyl acetate.

Sifat:

- Vinyl acetate adalah cairan jernih, tidak berwarna dan berbau khas.
- Titik didih : 72,2 ^oC
- Titik leleh : -93 ^oC
- Kelarutan : larut dalam ethanol, dietyl ether dan sedikit larut dalam air.
- Uap vinyl acetate dapat menimbulkan iritasi pada mata.

Penggunaan:

- Vinyl acetate bukan reagent yang digunakan langsung untuk menghasilkan bahan kimia, juga bukan sebagai monomer langsung, tetapi digunakan sebagai

comonomer (seperti polyvinyl acetate, polyethylene-vinyl acetate atau dikonversi menjadi polyvinyl alcohol).

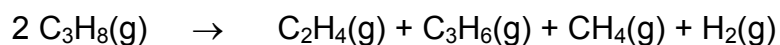
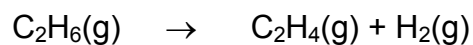
- Polyvinyl acetate banyak digunakan sebagai bahan adhesive, cat (paint) dan coat paper.
- Polyvinyl alcohol banyak digunakan sebagai laminating agent.
- Polyethylene-vinyl acetate atau polyvinyl acetate-vinyl chloride banyak digunakan sebagai bahan adhesive, floor covering (linoleum) dan phonograph record.
- Secara rinci penggunaan vinyl acetate adalah sebagai berikut:
  - Adhesive : 40%
  - Paint : 25%
  - Paper and textile coat : 20%
  - Lain-lain : 15%

11) Ethylene [CH_2CH_2]

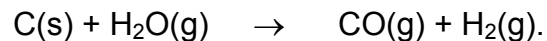
Pembuatan:

Kebanyakan ethylene dan propylene dihasilkan dari proses steam cracking (sering disebut thermal cracking) dari senyawa hidrokarnon seperti gas alam, LPG atau naphtha.

$$C_2H_6(g) \rightarrow C_2H_4(g) + H_2(g)$$

$$2\ C_3H_8(g) \rightarrow C_2H_4(g) + C_3H_6(g) + CH_4(g) + H_2(g)$$

Didalam steam cracking, hidrokarbon (raw material) dicampur dengan steam dan kemudian diumpankan kedalam sebuah reaction furnace yang suhunya sekitar 815 ^oC - 870 ^oC. Suhu yang tinggi tersebut memecah rantai hidrokarbon membentuk molekul-molekul yang lebih pendek.

Steam yang dicampurkan berfungsi untuk mencegah pembentukan karbon dengan mengkonversikannya menjadi CO dan H_2 yang reaksinya seperti berikut.

$$C(s) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g).$$

Distribusi hasil cracking tergantung dari suhu, tekanan, waktu tinggal didalam reactor dan komposisi bahan bakunya. Gas panas yang terbentuk dari hasil cracking, setelah meninggalkan reactor didinginkan secara mendadak (quenching) yang tujuannya untuk menghentikan reaksi cracking. Gas yang telah didinginkan tekanannya dijaga pada 15 atm dan senyawa sulfur (H_2S) yang terkandung didalamnya dihilangkan melalui proses absorbsi dengan menggunakan ethanolamine dalam air sebagai absorbentnya.

Methane yang terbentuk dapat dimanfaatkan sebagai bahan bakar yang dikonsumsikan ke cracking furnace, sedangkan hidrokarbon rantai panjang dikembalikan lagi ke cracking furnace bersama-sama dengan fresh-feed.

Sifat:

- Ethylene adalah gas yang tidak berwarna, flammable dan berbau khas.
- Titik didih : -103,8 ^oC
- Titik leleh : -169,4 ^oC
- Kelarutan : Sedikit sekali larut dalam air dan pada dasarnya mudah larut kedalam solvent.

Penggunaan:

- Plastic : 75%
- Fiber : 5%
- Antifreeze : 10%
- Lain-lain : 10%

12) Ethylene dichloride [$ClCH_2CH_2Cl$]

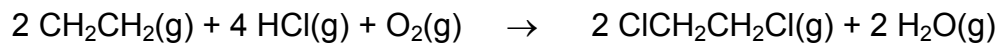
Pembuatan:

Ada dua metoda yang secara umum banyak digunakan untuk membuat ethylene dichloride yaitu: khlorinasi ethylene secara langsung dan oksikhlorinasi.

Khlorinasi langsung:

$$CH_2CH_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow ClCH_2CH_2Cl(g)$$

Oksikhlorinasi:

$$2\ CH_2CH_2(g) + 4\ HCl(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ ClCH_2CH_2Cl(g) + 2\ H_2O(g)$$

Khlorinasi ethylene secara langsung dapat dilakukan dengan menginjeksikan gas khlorine kedalam ethylene dibromide kemudian gas yang keluar dimasukkan kedalam reactor dan dicampur dengan ethylene. Suhu gas mula-mula sekitar 40 - 50 ^{o}C, tetapi

karena reaksinya eksotermis maka suhunya akan naik. Campuran gas dari hasil reaksi dilewatkan sebuah condenser dan ethylene dibromide yang titik didihnya lebih tinggi akan mengembun dan terpisah dari campuran ethylenedichloride yang terbentuk dari hasil reaksi dan gas yang belum bereaksi. Selanjutnya ethylene dichloride dipisahkan dari gas yang belum bereaksi.

Cara lain didalam khlorinasi secara langsung dapat dilakukan dengan menggunakan katalis $FeCl_3$ atau $AlCl_3$. Gas ethylene dan chlorine dimasukkan kedalam reactor yang berupa tube pada suhu 15 ^oC, dan setelah bereaksi suhunya mencapai 135 ^oC. Untuk memisahkan ethylene, gas hasil reaksi didinginkan pada suhu -5 ^oC. Pada proses oksikhlorinasi dilakukan dengan menggunakan katalis $CuCl_2$ dalam SiO_2 atau Al_2O_3.

Sifat:

- Ethylene chloride adalah cairan berminyak (oily liquid), tidak berwarna dan berbau khas.
- Titik didih : 83,7 ^oC
- Titik leleh : -35,3 ^oC
- Kelarutan : larut dalam ethanol, benzene dan sedikit larut dalam air.

Penggunaan:

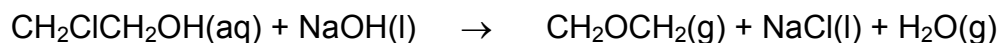
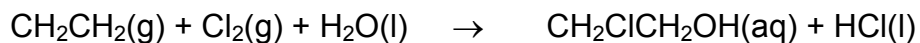
- PVC : 84%
- Solvent : 6%
- Lain-lain : 10%

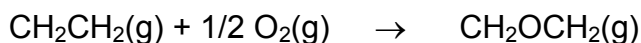
13) Ethylene oxide [CH_2OCH_2]

Pembuatan:

Ethylene oxide dapat dibuat dengan menggunakan beberapa metoda. Salah satu diantaranya adalah dengan cara khlorinasi. Dengan cara ini, ethylene direaksikan dengan gas chlorine dan air pada suhu 10 - 15 ^{o}C untuk membentuk larutan ethylene chlorohidrine dan hydrogen chloride pada larutan tersebut kemudian tambahkan sodium hydroxide atau calcium hydroxide pada suhu 100 oC untuk membentuk ethylene oxide.

$$CH_2CH_2(g) + Cl_2(g) + H_2O(l) \rightarrow CH_2ClCH_2OH(aq) + HCl(l)$$

$$CH_2ClCH_2OH(aq) + NaOH(l) \rightarrow CH_2OCH_2(g) + NaCl(l) + H_2O(g)$$

Cara lain adalah oksidasi ethylene secara langsung menggunakan katalis Ag pada suhu 300 ^{o}C.

$$CH_2CH_2(g) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow CH_2OCH_2(g)$$

Sifat:

- Ethylene oxide adalah gas tak berwarna.
- Tititk didih : 13,5 ^{o}C
- Tititk leleh : -111,3 ^{o}C
- Kelarutan : larut dalam air, alcohol, ether, dan kebanyakan organik solvent.
- Uapnya bersifat flammable dan explosive.

Penggunaan:

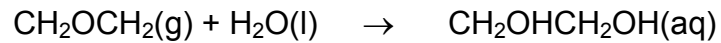
- Ethylene glycol : 60%
- Polymer : 12%
- Surfactant : 5%

- Lain-lain : 23%

14) Ethylene glycol [CH_2OHCH_2OH]

Pembuatan:

Ethylene glycol (1,2-ethanediol) adalah produk utama yang diturunkan dari ethylene. Ethylene glycol dibuat melalui reaksi adisi air dan ethylene oxide dengan menggunakan katalis asam sulfat.

$$CH_2OCH_2(g) + H_2O(l) \rightarrow CH_2OHCH_2OH(aq)$$

Gas ethylene diabsorp kedalam larutan yang mengandung 0,5 - 1,0% berat H_2SO_4 pada suhu 50 - 70 ^oC. Reaksi pembentukan ethylene glycol sama halnya seperti dalam pembuatan diethylene glycol [$OH(CH_2CH_2O)_2H$] dan triethylene glycol [$OH(CH_2CH_2O)_3H$].

Sifat:

- Ethylene glycol adalah cairan tak berwarna dan beracun.
- Titik didih : 197,6 ^oC
- Titik leleh : -11,5 ^oC
- Kelarutan : larut dalam air, ethanol, dirthyl ether.

Penggunaan:

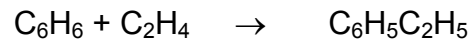
- Antifreez : 50%
- Polyester fiber : 35%
- Polyester resin : 5%

- Lain-lain : 10%

15) Ethylbenzene [$C_6H_5C_2H_5$]

Pembuatan:

Ethylbenzene dibuat dengan menggabungkan benzene dan ethylene yang reaksinya seperti berikut:

$$C_6H_6 + C_2H_4 \rightarrow C_6H_5C_2H_5$$

Ada dua cara untuk membuat ethylbenzene dari ethylene dan benzene. Masing-masing menggunakan catalyst didalam Friedel-Craft alkylation reaction.

Cara pertama adalah dalam fase gas dengan menggunakan BF_3 sebagai katalis, sedangkan cara kedua adalah dalam fase cair dengan menggunakan $AlCl_3$ sebagai katalis.

Cara yang kedua banyak yang memilih karena dalam proses ini banyak menghemat biaya operasi. Cara pertama memerlukan tekanan dan suhu lebih tinggi sehingga banyak memerlukan energi.

Benzene yang digunakan harus murni (bebas impurities) sebab impurities seperti thiophene (C_4H_4S) dapat meracuni katalis.

Sifat:

- Ethylbenzene adalah cairan yang tak berwarna dan jernih, baunya hampir seperti benzene.
- Trtitk didih : 136,2 ^oC

- Tititk leleh : -95 ^oC
- Kelarutan : Tidak larut dalam air, tetapi larut dalam alcohol, ether dan benzene.

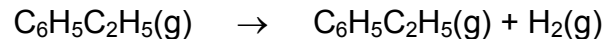
Penggunaan:

- 99% penggunaan ethylbenzene adalah untuk dikonversi menjadi styrene melalui proses dehidrogenasi, sedangkan 1% lainnya digunakan sebagai solvent.

16) Styrene [$C_6H_5C_2H_3$]

Pembuatan:

Styrene dibuat melalui proses catalytic dehydrogenation dari ethylbenzene.

$$C_6H_5C_2H_5(g) \rightarrow C_6H_5C_2H_5(g) + H_2(g)$$

Ethylbenzene murni dipanaskan pada suhu 520 ^oC dan kemudian dicampur dengan superheated steam sehingga suhunya naik menjadi sekitar 630 ^oC. Campuran tersebut diumpankan kedalam reactor yang berisi katalis pada actvated carbon atau Al2O3. Katalis yang digunakan biasanya oksida logam seperti zinc oxide, chromium oxide, iron oxide atai manganese oxide. Gas hasil reaksi keluar dari reactor kemudian didinginkan hingga seluruh komponen hidrokarbon mengembun.

Sifat:

- Styerene adalah cairan tak berwarna dan berminyak.
- Titik didih : 145,2 ^oC
- Titik leleh : -30,6 ^oC

- Kelarutan : tidak larut dalam air, tetapi larut dalam ethanol, ether dan benzene.
- Styrene mudah berpolimerisasi pada suhu kamar dan lebih cepat lagi bila suhunya lebih tinggi dan membentuk larutan yang kental.

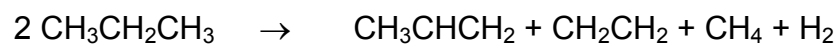
Penggunaan:

- Polystyrene : 65%
- SBR : 15%
- Polymer lain : 20%

17) Propylene [CH_3CHCH_2]

Pembuatan:

Seperti halnya ethylene, propylene dihasilkan dari thermal cracking. Steam dan propane dipanaskan didalam furnace pada suhu 850 ^oC dan reaksinya seperti berikut:

$$2\ CH_3CH_2CH_3 \rightarrow CH_3CHCH_2 + CH_2CH_2 + CH_4 + H_2$$

Steam yang mengencerkan gas propane digunakan untuk menghindari terbentuknya karbon didalam furnace tube.

Sifat:

- Propylene adalah gas tak berwarna dan flammable.
- Titik didih : -47,7 ^oC
- Titik leleh : -185,0 ^oC

- Kelarutan : sulit sekali larut dalam air, dan pada dasarnya mudah larut kedalam solvent.

Penggunaan:

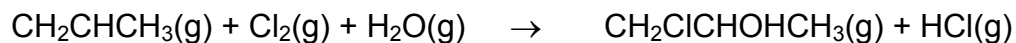
- Polypropylene : 28%
- Acrylonitrile : 16%
- Propylene oxide : 14%
- Isopropanol : 10%
- Cummene : 10%
- Lain-lain : 22%

18) Propylene oxide [CH_3CHOCH_2]

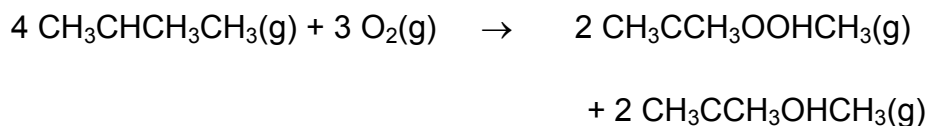
Pembuatan:

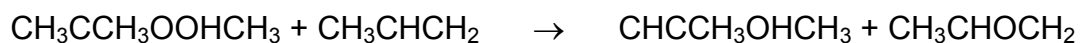
Propylene termasuk epoksi sederhana yang dapat dibuat melalui proses chlorohydrin.

$$CH_2CHCH_3(g) + Cl_2(g) + H_2O(g) \rightarrow CH_2ClCHOHCH_3(g) + HCl(g)$$

$$CH_2ClCHOHCH_3(g) + NaOH(l) \rightarrow CH_3CHOCH_2(g) + NaCl(l) + H_2O(l)$$

Disamping metoda diatas, propylene oxide juga dapat dibuat melalui proses oksidasi. Oksidasi tidak dapat dilakukan secara langsung karena ada kecenderungan terjadi oksidasi pada allylic hydrogen (methyl group) yang dekat dengan ikatan C=C. Sebagaimana diketahui bahwa allylic hydrogen sangat reactive dan mudah sekali teroksidasi. Karena alasan tersebut maka propylene oxide disintesakan dengan melalui ***"Halcon process"*** atau ***"Peroxidation"*** propylene.

Tahap pertama sintesa tersebut adalah mengoksidasi isobutane menjadi t-butyl hydroperoxide dengan menggunakan molybdenum naphthenat sebagai katalis.

$$4\ CH_3CHCH_3CH_3(g) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ CH_3CCH_3OOHCH_3(g) + 2\ CH_3CCH_3OHCH_3(g)$$

t-butyl hydroperoxide lalu bereaksi dengan propylene membentuk propylene oxide dan t-butylalcohol.

$$CH_3CCH_3OOHCH_3 + CH_3CHCH_2 \rightarrow CHCCH_3OHCH_3 + CH_3CHOCH_2$$

t-butyl alcohol adalah produk samping yang sangat bermanfaat untuk menaikkan angka oktan gasoline, disamping itu juga dapat dikonversikan menjadi tert-butyl ether.

Sifat:

- Propylene oxide adalah cairan yang tidak berwarna.
- Titik didih : 34,2 ^oC
- Titik leleh : -
- Kelarutan : tidak larut dalam air, tetapi larut kedalam organic solvent.
- Propylene oxide termasuk zat yang beracun.

Penggunaan:

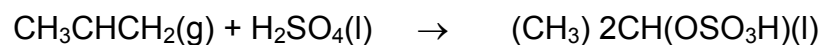
- Penggunaan utama propylene oxide adalah sebagai bahan untuk membuat propylene glycol. Propylene glycol banyak digunakan sebagai bahan baku pembuatan polypropylene glycol yang selanjutnya dibuat sebagai polyurethane foam. Sedangkan propylene glycol sendiri dapat dipakai secara langsung untuk pembuatan polyester resin.
- Secara rinci penggunaan propylene oxide adalah sebagai berikut:
  - Polypropylene glycol : 60%
  - Propylene glycol : 20%
  - Tobaco humectant : 9%
  - Brake fluid : 6%
- Lain-lain : 5%

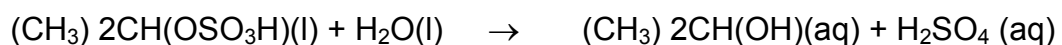
19) Isopropanol [$CH_3CHOHCH_3$]

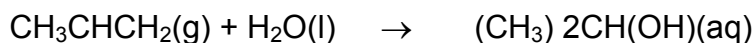
Pembuatan:

Isopropanol juga dikenal sebagai 2-propanol, isopropylalkohol, atau rubbing alcohol. Isopropanol juga disebut sebagai produk petrokimia yang pertama diturunkan dari produk minyak bumi.

Isopropanol dibuat dengan cara reaksi adisi dari propylene dan asam sulfat yang membentuk isopropyl sulfate.

$$CH_3CHCH_2(g) + H_2SO_4(l) \rightarrow (CH_3)\ 2CH(OSO_3H)(l)$$

Isopropyl sulfate didehidrogenasikan dengan cara hidrolisa membentuk isopropanol dan asam sulfat.

$$(CH_3)\ 2CH(OSO_3H)(l) + H_2O(l) \rightarrow (CH_3)\ 2CH(OH)(aq) + H_2SO_4\ (aq)$$

Secara keseluruhan dapat dikatakan bahwa dengan menambahkan air kedalam propylene akan membentuk isopropanol dengan asam sulfat berperan sebagai katalis.

$$CH_3CHCH_2(g) + H_2O(l) \rightarrow (CH_3)\ 2CH(OH)(aq)$$

Sifat:

- Isopropanol adalah cairan tidak berwarna dengan berbau kahs alcohol.
- Titik didih : 82,5 ^oC
- Titik leleh : -85,8 ^oC
- Kelarutan : larut dalam air, alcohol, dan ether.

Penggunaan:

- Solvent : 35%
- Acetone : 25%
- Pharmasi : 10%
- Lain-lain : 30%

20) Acetone [CH_3COCH_3]

Pembuatan:

Ada dua cara yang dapat digunakan untuk membuat acetone. Pertama adalah dari cumene peroxide, dan yang kedua adalah dari isopropanol dengan menggunakan katalis Cu-Zn atau ZnO pada proses dehidrogenasi.

Jika menggunakan katalis Cu-Zn suhunya sekitar 450 ^oC, dan jika menggunakan katalis ZnO suhunya skitar 380 ^oC.

$$CH_3CHOHCH_3(g) \rightarrow CH_3COCH_3(g) + H_2(g)$$

Sifat:

- Acetone adalah cairan tak berwarna, mudah menguap dan mudah terbakar. Baunya agak tajam.
- Titik didih : 56,1 ^{o}C
- Titik leleh : -94,6 ^{o}C
- Tahan terhadap oksidasi

Penggunaan:

- Methylmethacrylate : 20%
- Methyl isobutylketone : 20%
- Bispheno A : 5%
- Solvent : 25%
- Lain-lain : 30%

21) Cumene [C6H5CHCH3CH3]

Pembuatan:

Cumene (isopropyl benzene) dapat dibuat dari benzene dan propylene melalui proses alkilasi Friedel-Craft yang reaksinya sebagai berikut:

$$C_6H_6(g) + CH_3CHCH_2(g) \rightarrow C_6H_5CHCH_3CH_3(g)$$

Uap benzene dan propylene dicampurkan kedalam reactor yang berisi katalis phosphoric acid. Suhu didalam reactor berkisar antara 175 - 225 ^oC dan tekanan 28 - 40 atm. Jumlah benzene yang digunakan dibuat berlebihan dengan maksud untuk menghidari terbentuknya polymer seperti polypropylene dan diisopropylebenzene [$C_6H_4(CHCH_3CH_3)_2$].

Campuran gas hasil reaksi didinginkan disebuah condenser hingga benzene, cumene dan komponen-komponen lain yang titik didihnya lebih tinggi. Selanjutnya untuk memisahkan antara cumene dan benzene dilakukan dengan distilasi.

Sifat:

- Cumene adalah cairan tidak berwarna.
- Titik didih : 152,2 ^oC
- Titik leleh : -96 ^oC
- Kelarutan : tidak larut dalam air, tetapi larut dalam ethanol, carbontetrachloride, diethylether dan benzene.

Penggunaan:

- Penggunaan cumene yang utama adalah untuk pembuatan phenol dan acetone.
- Phenol : 50%
- Acetone : 48%
- Lain-lain : 2%

22) Butadiene [$CH_2CHCHCH_2$]

Pembuatan:

Butadiene dapat dihasilkan dari beberapa cara, diantaranya adalah sebagai hasil samping dari proses thermal cracking dan dehidrogenasi butadiene dan butene.

Dengan cara dehidrogenasi, reaksi dilakukan pada suhu 650 ^oC dengan menggunakan katalis oksida metal seperti Fe_2O_3.

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \rightarrow CH_2CHCHCH_2 + 2\ H_2$$

$$CH_3CH_2CHCH_2 \rightarrow CH_2CHCHCH_2 + H_2$$

Sifat:

- Butadiene adalah gas tidak berwarna, tidak berbau dan flammable.
- Titik didih : -4,4 ^oC
- Titik leleh : -108,9 ^oC
- Kelarutan : tidak larut dalam air, tetapi larut dalam hydrocarbon solvent.

Penggunaan:

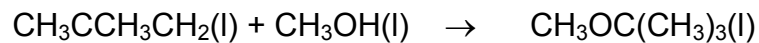
- SBR : 50%
- Polybutadiene : 17%
- Adiponitrile : 8%
- Neoprene : 8%
- Nitrile rubber : 5%
- Lain-lain : 12%

23) Methyl tertiary butyl ether [CH3OC(CH3) 3]

Pembuatan:

Methyl tertiary butyl rubber (MTBE) adalah bahan yang saat ini menggantikan peranan tetraethyl lead, yaitu sebagai antiknocking agent dalam gasoline (menaikkan angka oktan).

MTBE dibuat dengan cara mereaksikan isobutane dan methanol dengan menggunakan katalis asam.

$$CH_3CCH_3CH_2(l) + CH_3OH(l) \rightarrow CH_3OC(CH_3)_3(l)$$

Reaksi dilakukan dalam fase cair pada suhu 40 - 90 ^oC dan tekanan sekitar 10 atm.

Sifat:

- MTBE adalah cairan tak berwarna dan bersifat seperti ether.
- Titik didih : 55,2 ^oC
- Titik leleh : -109 ^oC
- Kelarutan : larut dalam air dan alcohol termasuk solvent yang lain.

Penggunaan:

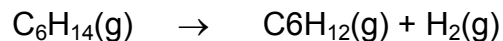
- MTBE hanya digunakan sebagai antinocking agent untuk menaikkan angka oktan gasoline.

24) Benzene [C_6H_6]

Pembuatan:

Benzene dapat dihasilkan dari fraksi minyak (naphtha: nH_{2n+2}, n = 6 - 12) melalui proses catalytic reforming. Naphtha dikonversi menjadi senyawa hidrokarbon siklis C_5 dan C_6. Selanjutnya hidrogen dari senyawa tersebut didesak hingga membentuk benzene dan toluene. Dengan ilustrasi menggunakan hexane (C_6H_{14}) sebagai bahan yang direformasi, maka reaksinya adalah sebagai berikut:

$$C_6H_{14}(g) \rightarrow C6H_{12}(g) + H_2(g)$$

$$C_6H_{12}(g) \rightarrow C_6H_6(g) + 3\ H_2(g)$$

Toluene ($C_6H_5CH_3$) dapat diperoleh dari hasil reforming seperti methylcyclohexane ($C_6H_{11}CH_3$).

$$C_6H_{11}CH_3(g) \rightarrow C_6H_5CH_3(g) + 3\ H_2(g)$$

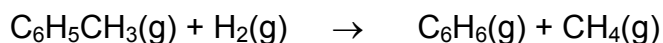
Naphtha dipanaskan didalam reforming furnace pada suhu 450 - 510 ^oC dan tekanan 15 - 30 atm. Campuran gas yang terbentuk memasuki reactor yang berisi katalis dari platinum. Reactor yang digunakan untuk ini biasanya sampai empat buah yang tersusun secara seri. Karena reaksinya endothermis, maka pemanasan tetap

dilakukan diantara setiap reactor yang tujuannya untuk menjaga suhu yang diperlukan untuk cracking.

Setelah cracking, sekitar 95% dari hidrokarbon hasil cracking direformasi menjadi aromatic. Gas campuran yang terdiri dari hidrokarbon yang belum bereaksi, isomer, benzene, toluene, aromat berat, hidrogen dan gas-gas lain didinginkan. Sebagai hasil pendinginan, aromat dan produk reformat lainnya mengembun. Selanjutnya untuk memisahkan hidrokarbon C_3 - C_5 dilakukan dengan cara distilasi.

Untuk memurnikan benzene dan aromat yang lain dilakukan melalui ***"Udex process"***, yaitu proses ekstraksi dengan menggunakan solvent diethylene glycol [$HO(CH_2CH_2O)_2H$] atau dengan solvent lain. Benzene larut solvent tersebut, sedangkan aromat yang lain tidak.

Cara lain yang dapat digunakan untuk menhasilkan benzene adalah hydrodealkylation dari toluene. Toluene dan hidrogen yang digunakan umumnya juga dari hasil reformaing.

$$C_6H_5CH_3(g) + H_2(g) \rightarrow C_6H_6(g) + CH_4(g)$$

Campuran toluene dan hidrogen dipanaskan pada suhu 540 - 650 ^oC dan tekanan 30 - 80 atm.

Sifat:

- Benzene adalah cairan jernih dan tidak berwarna.
- Titik didih : 80,1 ^oC

- Titik leleh : 5,56 ^oC
- Kelarutan : sulit larut dalam air, tetapi larut dalam ethanol dan diethyl ether. Benzene sangat beracun dan carcinogen.

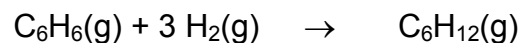
Penggunaan:

- Benzene adalah bahan kimia penting, terutama dalam pembuatan polymer. Rincian penggunaannya adalah sebagai berikut:
- Plastic : 55%
- Resin and adhesive : 20%
- Nylon : 15%
- Lain-lain : 10%

25) Cyclohexane [C_6H_{12}]

Pembuatan:

Cyclohexane dapat dihasilkan apakah dari turunan benzene ataupun dari hasil recovery fraksi minyak bumi. Namun demikian cyclohexane yang diperoleh dari distilasi fraksional minyak bumi masih banyak mengandung senyawa-senyawa lain. Oleh karena itu hanya cocok sebagai solvent. Jika digunakan sebagai reagent, maka harus dilakukan treatment khusus terhadap cyclohexane. Mengingat alasan tersebut, 80% cyclohexane dibuat melalui proses hidrogenasi benzene yang reaksinya seperti berikut:

$$C_6H_6(g) + 3\ H_2(g) \rightarrow C_6H_{12}(g)$$

Catalytic hydrogenation dilakukan dalam fase gas pada suhu 220 - 400 ^oC dan tekanan 25 - 30 atm. Katalis yang digunakan umumnya dari paltinum dalam silica gel atau aluminum oxide.

Sifat:

- Cyclohexane adalah cairan jernih dan tidak berwarna.
- Titik didih : 80,7 ^{o}C
- Titik leleh : 6,5 ^{o}C
- Kelarutan : tidak larut dalam air, tetapi larut dalam benzene dan ether.

Penggunaan:

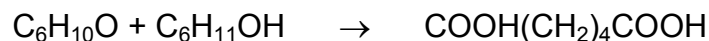
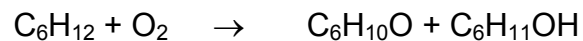
- Nylon 6 : 30%
- Nylon 66 : 60%
- Lain-lain : 10%

26) Adipic acid [$COOH(CH_2)_4COOH$]

Pembuatan:

Adipic acid yang nama lainnya juga disebut hexamedoic acid atau 1,4-butanedicarboxylic acid. Senyawa ini dibuat melalui proses oksidasi cyclohexane, cyclohexanol, atau cyclohexanon. Namun demikian banyak dilakukan dengan cara oksidasi dua tahap dari cyclohexane.

$$C_6H_{12} + O_2 \rightarrow C_6H_{10}O + C_6H_{11}OH$$

$$C_6H_{10}O + C_6H_{11}OH \xrightarrow{HNO_3} COOH(CH_2)_4COOH$$

Tahap pertama adalah oksidasi cyclohexane membentuk campuran cyclohexanone dan cyclohexanol pada suhu 125 - 160 ^oC dan tekanan antara 3,5 - 17 atm. Katalis yang digunakan adalah cobalt naphthenate. Selanjutnya campuran dioksidasi dengan nitric acid dengan menggunakan katalis ammonium metavanadate dan copper. Kondisi reaksi yang kedua berlangsung pada suhu 50 - 90 ^oC dan tekanan 1 - 4 atm.

Sifat:

- Adipic acid adalah kristal/serbuk berwarna agak kekunging-kuningan.
- Titik didih : 265 ^oC
- Titik leleh : 152 ^oC
- Kelarutan : Sulit larut dalam air, tetapi mudah larut dalam ethanol dan ether.

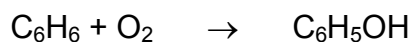
Penggunaan:

- Adipic acid utamanya digunakan sebagai bahan untuk pembuatan nylon 66, yaitu sekitar 90%. sedangkan 10% lainnya untuk pembuatan ester, polyurethane, food additives.

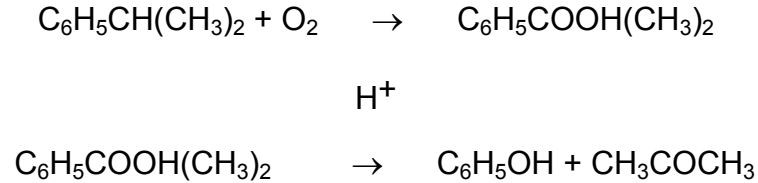
27) Phenol [C_6H_5OH]

Pembuatan:

Phenol dapat dihasilkan dengan dua cara, pertama adalah oksidasi benzene secara langsung.

$$C_6H_6 + O_2 \rightarrow C_6H_5OH$$

Cara lain adalah melalui proses cumene hydroperoxide.

$$C_6H_5CH(CH_3)_2 + O_2 \rightarrow C_6H_5COOH(CH_3)_2$$

$$C_6H_5COOH(CH_3)_2 \xrightarrow{H^+} C_6H_5OH + CH_3COCH_3$$

Pertama-tama cumene dioksidasi dengan udara pada suhu 110 ^oC membentuk cumene hydroperoxide, yang selanjutnya diperlakukan dengan sulfuric acid pada suhu 80 ^oC. Hasil samping dari proses ini adalah acetone.

Sifat:

- Phenol adalah senyawa crystaline berwarna putih dan mengkristal pada suhu 40,9 ^oC dengan bau khas.
- Titik didih : 181,4 ^oC
- Titik leleh : 42,0 ^oC
- Kelarutan : larut dalam air, ethanol, ether dan chloroform.
- Phenol juga bersifat corrosive dan beracun.

Penggunaan:

- Penggunaan phenol yang utama adalah sebagai bahan pembuatan resin.
- Phenol resin : 40%
- Cyclohexane : 16%
- Bisphenol A : 14%
- Adipic acid : 3%
- Salicylic acid : 27%

28) Toluene [$C_6H_5CH_3$]

Pembuatan:

Toluene adalah salah satu dari tujuh bahan kimia organik yang diperoleh dari minyak bumi. Pertamakali toluene dihasilkan dari karbonisasi batubara (distilasi batubara). Batubara dikarbonisasi untuk keperluan pembuatan baja. Selain toluene, benzene dan xylene juga diperoleh dari proses karbonisasi.

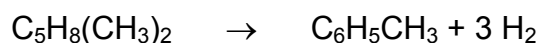
Dewasa ini toluene banyak dihasilkan dari minyak bumi. Melalui proses catalytic reforming, toluene dapat dihasilkan (termasuk juga benzene dan xylene). Uap hasil reforming kebanyakan mengandung senyawa C6 - C8. Fraksi ini kemudian dicampur dengan hidrogen dalam perbandingan mol 6 : 1. Campuran direaksikan pada katalis yang terdiri dari platinum dalam alumina (Al_2O_3) pada suhu sekitar 500 ^oC dan tekanan 10 - 35 atm.

Berikut adalah reaksi-reaksi yang terjadi dalam pembuatan toluene:

Dehydrogenation of methyl cyclohexane:

$$C_6H_{11}CH_3 \rightarrow C_6H_5CH_3 + 3\ H_2$$

Dehydroisomerization of dimethyl cyclopentane:

$$C_5H_8(CH_3)_2 \rightarrow C_6H_5CH_3 + 3\ H_2$$

Dehydrocyclization of alkane:

$$C_7H_{16} \rightarrow C_6H_5CH_3 + 4\ H_2$$

Mekanisme untuk beberapa proses sangat rumit sehingga tidak sepenuhnya dimengerti. Pada dasarnya penambahan gas hidrogen adalah untuk mencegah terbentuknya coke pada katalis yang dapat menurunkan keaktifan katalis.

Sifat:

- Toluene adalah cairan tak berwarna dan berbau seperti benzene.
- Titik didih : 110,8 ^{o}C
- Titik leleh : -95 ^{o}C
- Kelarutan : tak larut dalam air, tetapi larut dalam ethanol, ether, acetone dan benzene.

Penggunaan:

- Benzene : 50%
- Gasoline : 25%
- Solvent : 10%
- TNT (trinitro toluene) : 5%
- TDI (2,4-toluene diisocyanate) : 5%
- Lain-lain : 5%

29) Xylene [$C_6H_4(CH_3)_2$]

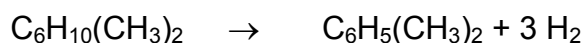
Pembuatan:

Xylene dan ethylene adalah senyawa C_8 yang diturunkan dari benzene. Ada tiga macam isomer xylene yakni: o-xylene, m-xylene, dan p-xylene, yang methyl groupnya berbeda posisi.

Istilah mixed xylene adalah campuran ketiga isomer xylene (kadang-kadang plus ethylbenzene). Seperti halnya toluene, xylene juga banyak dihasilkan dari turunan minyak bumi.

Catalytic reforming adalah mempunyai peranan penting dalam pembuatan aromatic hydrocarbon. Fraksi naphtha (boiling range: 65 - 175 ^{o}C) digunakan sebagai starting material (katakan sebagai bahan baku).

Fraksi naphtha ini banyak mengandung senyawa C_6 – C_8 yang memungkinkan untuk dibentuk menjadi benzene, toluene, ethylbenzene dan xylene. Salah satu kemungkinan reaksi yang terjadi adalah:

$$C_6H_{10}(CH_3)_2 \rightarrow C_6H_5(CH_3)_2 + 3\ H_2$$

Sifat:

- Xylene adalah cairan tidak berwarna dan flammable.

		o-X	**m-X**	**p-X**
• Titik didih	:	144,4 ^{o}C	139,1 ^{o}C	138,4 ^{o}C
• Titik leleh	:	-25,2 ^{o}C	-47,9 ^{o}C	13,3 ^{o}C

- Kelarutan : sulit larut dalam air, tetapi mudah larut dalam kebanyakan hydrocarbon solvent.

Penggunaan:

- Mixed xylene digunakan sebagai solvent untuk menaikkan angka oktan gasoline.
- Para-xylene adalah yang paling banyak dimanfaatkan dalam pembuatan sintesa dari terephthalic acid dan dimethyl terephthalate.
- Oksidasi ortho-xylene dapat menhasilkan phthalic anhydride, sedangkan meta-xylene tidak banyak digunakan sebagai bahan petrokimia.

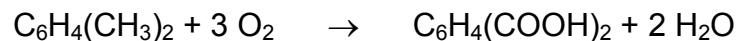
30) Terephthalic acid [$C_6H_4(COOH)_2$]

Pembuatan:

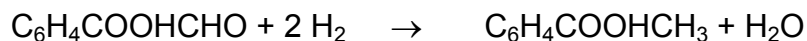
Terephthalic acid dan turunannya, dimethylterephthalate, telah dikenal sejak abad ke 19 tetapi penggunaannya secara komersial baru sekitar tahun 1950.

Terephthalic acid dan dimethylterephthalate keduanya dibuat dari para-xylene. Senyawa ini utamanya digunakan dalam pembuatan polymer polyethylene terephthalate).

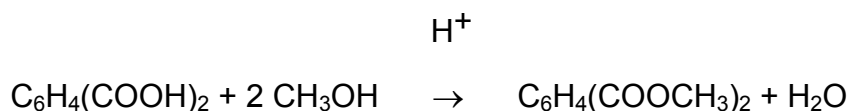
Terephthalic acid dibuat dari para-xylene melalui ***"Amoco process"*** yaitu oksidasi p-xylene didalam larutan acetic acid pada suhu 200 oC dan tekanan 20 atm. Katalis yang digunakan adalah bromida dari logam berat dan garam. Reaksinya adalah sebagai berikut:

$$C_6H_4(CH_3)_2 + 3\ O_2 \rightarrow C_6H_4(COOH)_2 + 2\ H_2O$$

Karena hasil reaksinya sangat korosif, maka reactor yang digunakan harus dilapisi dengan bahan tahan korosi (biasanya titanium).

Terephthalic acid yang dihasilkan dengan cara ini biasanya mengandung impurities seperti p-formylbenzoic acid, dan impurities ini dapat dikonversikan menjadi p-methylbenzoic acid.

$$C_6H_4COOHCHO + 2\ H_2 \rightarrow C_6H_4COOHCH_3 + H_2O$$

Dengan cara kristalisasi terephthalic acid yang dihasilkan dapat mencapai kemurnian 99,9%.

Dimethyl terephthalate dapat dibuat dari terephthalic acid dengan cara menambahkan methanol pada suhu 100 ^{o}C dengan katalis sulfuric acid.

$$C_6H_4(COOH)_2 + 2\ CH_3OH \xrightarrow{H^+} C_6H_4(COOCH_3)_2 + H_2O$$

Disamping itu juga dapat dibuat langsung dengan oksidasi paraxylene dengan menggunakan katalis cobalt.

$$C_6H_4(CH_3)_2 + 5/2\ O_2 + CH_3OH \rightarrow C_6H_4(COOCH_3)_2 + 2\ H_2O$$

Sifat:

- Terephthalic acid adalah berbentuk padat dan menyublim pada suhu 300 ^{o}C.
- Tidak larut dalam air, chloroform, dan ether, tetapi sedikit larut dalam ethanol, dan larut dalam larutan alkalin, dimethylsulfoxide, dan dimethylformamide.
- Dimethyl terephthalate biasanya berbentuk kristal yang tidak berwarna
- Titik didh : 280 ^{o}C
- Titik leleh : 140,6 ^{o}C
- Kelarutan : tidak larut dalam air, tetapi larut dalam ether dan ethanol panas.

Penggunaan:

- Hampir semua terephthalic acid dan dimethyl terephthalate murni (polymer grade) dalah digunakan untuk membuat poly ethylenephthalalte. Polyethylene phthalate adalah digunakan untuk menghasilkan polyester fiber (untuk bahan textile dan rajut ban), dan polyester film (digunakan untuk pembuatan wrapping tape, photographic film, dan recording tape).

BAB XVII
EVALUASI PETROKIMIA

A. Pertanyaan

1. Jelaskan pengertian dari industri petrokimia !
2. Jelaskan pengelompokan industri petrokimia baik secara vertikal maupun horizontal !
3. Apakah yang membedakan antara industri petrokimia hulu, industri petrokimia hilir, dan indsutri petrokimia intermediate ?
4. Apakah yang dimaksud dengan *gas syntetic* ?
5. Apakah perbedaan *steam reforming* dengan *partial oxydation* ?
6. Jelaskan secara singkat pemisahan olefin dari proses *cracking* !
7. Sebutkan produk hilir/jadi petrokimia yang menggunakan bahan HDPE (High Density Polyethylene) !
8. Bagaimanakah sihat HDPE?
9. Sebutkan produk hilir/jadi petrokimia yang menggunakan bahan baku polypropylene !
10. Sebutkan sifat fisik dan sifat kimia polypropylene

DAFTAR PUSTAKA

ALBERT V.G.HAHN, (1970) “The Petrochemical Industry, Market and Economics”, McGraw-Hill Book Company, New York,

A.L. WADDAMA. (1980). “Chemical from Petroleum”. Houston : Gulf Publishing Company

Badan Koordinasi Penanaman Modal. (2011). “Perencanaan Pengembangan Investasi Industri Petrokimia Terintegrasi”. Jakarta-BKPM

Chaudhuri, Uttam Ray. (2011). “Fundamentals of Petroleum and Petrochemical Engineering”. CRC Press.

Peraturan Menteri Perindustrian. (2010). ”Peraturan Menteri Perindustrian 14/M-IND/PER/1/2010 Tentang Roadmap Pengembangan Klaster Industri Petrokimia”. Jakarta

R. LONG. (1967). “The Production of Polymer and Plastics Intermediates from Petroleum”. Plenum Press.

ROBERT A. MEYERS. (1986). “Handbook of Chemicals Production Process”. New York : McGraw-Hill Book Company